Untersuchungen über Chelidonsäure.

Von **L. Haitinger** und **Ad. Lieben.**

II. Abhandlung.

Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1885.)

Komansäure aus Chelidonsäure.

Wir haben bereits in unserer ersten Abhandlung[1] erwähnt, dass wir beim Erhitzen von Chelidonsäure ausser einem Destillat, das durch Abspaltung von zwei CO_2 entsteht und mit dem von Ost aus Komansäure erhaltenen sogenannten Pyrokoman identisch ist, die Bildung eines krystallinischen Sublimates beobachtet haben, welches bei fortgesetztem Erhitzen wieder verschwindet und wahrscheinlich durch Austritt nur eines Moleküles Kohlensäure aus Chelidonsäure entsteht.

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen, indem wir nämlich Chelidonsäure im Vacuum erhitzten, gelang es uns jenes Sublimat in etwas grösserer Menge zu erhalten. Wir verwendeten hiezu ein langes und weites horizontal liegendes Glasrohr, das sich zur Hälfte seiner Länge in einem passenden Ölbade befand. Das Rohr stand einerseits mit einer gut wirkenden Wasserluftpumpe in Verbindung, anderseits war es durch einen Stopfen etc. derart verschlossen, dass man durch Regulirung eines Quetschhahnes einen ganz schwachen Luftstrom von aussen eintreten lassen konnte, welcher den Zweck hatte, die gebildeten Zersetzungsproducte möglichst bald der weiteren Einwirkung der Wärme zu entziehen. In dem im Ölbade ruhenden Theile der Röhre wurde die Chelidonsäure in dünner Schichte ausgebreitet und das Bad auf etwa 220—230° erhitzt. Auch unter diesen

[1] Monatshefte für Chemie 1884, pag. 339. Vergl. auch ebendaselbst 1883, pag. 273 u. 339, sowie Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1883 pag. 1259, 1884 pag. 1507 u. 1885 pag. 929.

Umständen ging die Kohlensäureabspaltung theilweise weiter vor sich als gewünscht wurde — es destillirte reichlich Pyrokoman — gleichwohl konnten aber doch noch erhebliche Mengen jenes Zwischenproductes gewonnen werden, welches sich als körnig krystallinisches Sublimat knapp neben dem im Ölbade befindlichen Theile des Rohres verdichtete. Die Ausbeute an letzterem Körper betrug etwa 15 Percent vom Gewichte der angewandten Chelidonsäure. Er war schwach gelblich gefärbt und konnte durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle leicht vollkommen weiss erhalten werden.

Die Elementaranalyse ergab, dass seine Zusammensetzung sich durch die Formel $C_6H_4O_4$ ausdrücken lässt, welche auch der von Ost[1] auf indirectem Wege aus Mekonsäure erhaltenen Komansäure zukommt.

0·3279 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung nach Kopfer 0·6168 Grm. CO_2 und 0·0891 Grm. H_2O.

	Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $C_6H_4O_4$
C	51·30	51·42
H	3·03	2·86

Auch das sonstige Verhalten des Körpers stimmt mit den von Ost über die Komansäure gemachten Angaben völlig überein. Die Komansäure entsteht somit aus Chelidonsäure im Sinne der Gleichung

$$C_5H_2O_2 . (COOH)_2 = C_5H_3O_2 \cdot COOH + CO_2$$

Da Komansäure fast bei derselben Temperatur in Pyrokoman und Kohlendioxyd zerfällt, bei der sie selber aus Chelidonsäure hervorgeht, schien es uns zweckmässig, zu ihrer Gewinnung noch einen anderen Weg, als den des Erhitzens freier Chelidonsäure, einzuschlagen. Der nahe liegende Versuch ein primäres Salz der Chelidonsäure (wir verwandten Natriumsalz) bei höherer Temperatur in komansaures Salz und Kohlendioxyd zu zerlegen, missglückte. Es wurden sehr reichliche Mengen von Pyrokoman

---

[1] Journ. f. prakt. Chemie 29, pag. 62.

erhalten, was darauf schliessen lässt, dass sich das saure Salz in der Hitze so verhält wie ein Gemenge von neutralem mit freier Säure. Weit bessere Erfolge erhielten wir bei Anwendung des primären Äthyläthers, welcher bei 225° in Kohlensäure und überdestillirenden Komansäureäther zerfällt. Das sofort krystallinisch erstarrende Destillat braucht zu völliger Reinigung nur einmal aus heissem Alkohol umkrystallisirt zu werden, und zeigt dann die von Ost für Komansäureäther angegebenen Eigenschaften, insbesondere den Schmelzpunkt von 102° (corrig.). (Ost gibt ihn zu 103° an.) In Wasser ist der Äther merklich löslich. Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0·2692 Grm. Substanz gaben nach Kopfer verbrannt 0·1200 Grm. H_2O und 0·5632 Grm. CO_2.

	Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $C_8H_8O_4$
C	57·06	57·14
H	4·96	4·77

Die Constitution der Komansäure ergibt sich von selbst, sobald die der Chelidonsäure gegeben ist. Ist nun die Vorstellung richtig, die wir bezüglich der Chelidonsäure früher entwickelt haben, so muss die Komansäure (1 Molekül) beim Kochen mit starken Basen in Aceton (1 Molekül), Oxalsäure (1 Molekül) und Ameisensäure (1 Molekül) zerspalten werden.

```
COOH                    ⎧COOH
|                       ⎨ |
C=CH                    ⎩COOH    CH3
|  |                              |
O  CO + 3H2O =                 +  CO
|  |                              |
C=CH                    ⎧COOH    CH3
|                       ⎨ |
H                       ⎩H
\_______/
Komansäure.
```

Es schien von Interesse diese Folgerung aus unseren theoretischen Vorstellungen einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Dass die Komansäure bei Behandlung mit starken Basen sich gelb färbt (offenbar entsteht hier eine der Xanthochelidonsäure entsprechende Xanthokomansäure) und beim Kochen Oxalsäure

und Aceton liefert, hat Ost bereits angegeben. Von der Bildung der Ameisensäure erwähnt er nichts, sowie er auch über das Mengenverhältniss, in dem die Spaltungsproducte auftreten, nichts angibt. Nachdem wir uns von dem Auftreten der Ameisensäure unter den Spaltungsproducten durch qualitative Reactionen überzeugt hatten, lieferte der folgende quantitative Versuch eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit unserer Anschauungen.

0·542 Grm. Komansäureäthyläther wurden mit überschüssigem, reinen Kalkhydrat und Wasser durch mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Hierauf wurde Kohlensäure eingeleitet, erwärmt, vom kohlensauren und oxalsauren Kalk abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Der Abdampfrückstand, in Wasser aufgenommen und durch Filtriren von etwas ausgeschiedenem kohlensauren Kalk getrennt, lieferte nach neuerlichem Abdampfen der Lösung 0·2022 Grm. bei 100° getrockneten ameisensauren Kalk, der mittelst verdünnter Schwefelsäure in Sulfat übergeführt 0·2085 Grm. $CaSO_4$ gab.

Aus dem oben erhaltenen Gemenge von Calciumcarbonat und -oxalat wurde das Letztere durch Ausziehen mit Essigsäure rein erhalten und durch heftiges Glühen in Kalk übergeführt. Erhalten: 0·1810 Grm. CaO, entsprechend 0·41367 Grm. Calciumoxalat.

Vergleicht man diese Versuchsergebnisse mit den aus der präsumirten Gleichung

$$2C_5H_3O_2.COOC_2H_5+3Ca(OH)_2+2H_2O=$$
$$=Ca(CHO_2)_2+2CaC_2O_4+2C_3H_6O+2C_2H_5OH$$

berechneten, so ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung.

Für 100 Theile Komansäureäther berechnen sich

	aus dem Versuch	aus der Theorie
Calciumformiat	37·31	38·69
Calciumoxalat	76·32	76·19

Das erhaltene Calciumformiat zeigt den richtigen Calciumgehalt. In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Calcium	30·32	30·77

Die Beziehungen der Chelidonsäure zur Komansäure und somit bis zu einem gewissen Grade auch zur Mekonsäure sind durch vorstehende Untersuchungen festgestellt. Alle drei Säuren, sowie auch deren Derivate, lassen sich auf den eigenthümlich constituirten Typus $C_5H_4O_2$ zurückführen, der ohne Zweifel auch

noch vielen anderen Verbindungen (z. B. wohl der Dehydracetsäure[1]) in ähnlicher Weise zu Grunde liegt, wie etwa Benzol, Pyridin, Furfuran ihren zahlreichen Derivaten. Demgemäss schlagen wir auch für den Körper $C_5H_4O_2$ statt des etwas schleppenden Namens Pyrokoman, der ausschliesslich an die Beziehung zur Komansäure erinnert, die weniger specielle und kürzere Bezeichnung Pyron vor. Die Komansäure wäre dann als Pyroncarbonsäure, die Chelidonsäure als Pyrondicarbonsäure und die Mekonsäure als Oxypyrondicarbonsäure zu betrachten.

Im Sinne der in unserer ersten Abhandlung angestellten theoretischen Betrachtungen über Chelidonsäure und damit auch über Pyron lassen sich zwei isomere Monocarbonsäuren, 4 Dicarbonsäuren und sechs Oxydicarbonsäuren des Pyron's voraussehen. Um die Nomenclatur der Pyronderivate in Übereinstimmung zu halten mit jener der aus ihnen zu erhaltenden Oxypyridin- und Pyridinderivate kann man die Wasserstoffatome des Pyrons im Sinne der Formel:

```
            4
           CO
          /  \
    5 HC        CH 3
      ||        ||
    6 HC        CH 2
          \  /
           O
           1
```

mit den Zahlen 2, 3, 5, 6 bezeichnen. Dann ist Chelidonsäure als [2, 6] Dicarbonsäure, Komansäure als [2] Monocarbonsäure des Pyrons zu betrachten und wäre Stelle 2 mit 6, sowie 3 mit 5 gleichwerthig. Die Mekonsäure, welche bekanntlich sehr leicht Kohlensäure abspaltet, enthält nur eines ihrer Carboxyle in gleicher Bindung wie Chelidonsäure und ist daher keinesfalls eine Oxychelidonsäure.

Übereinstimmend mit obiger Darlegung nimmt auch Ost an, dass Chelidonsäure carboxylirte Komansäure ist, nur ist sein Schluss, der sich auf das ähnliche Verhalten von Chelidonsäure und Komansäure gegen Basen, sowie auf die Identität der aus

---

1 Monatshefte für Chemie 1885, pag. 103.

beiden Säuren erhaltenen Oxypyridine stützt, minder zuverlässig als der oben von uns gegebene Nachweis, dass Komansäure durch Kohlensäureabspaltung aus Chelidonsäure direkt hervorgeht.

Zur Ergänzung des hier und in unserer I. Abhandlung über die Äther der Chelidonsäure Mitgetheilten, schliessen wir hier die Beobachtungen an, die Herr Hofrath Prof. v. Zepharovich an den Krystallen des neutralen chelidonsauren Äthyläthers $C_7H_2O_6(C_2H_5)_2$ anzustellen die Güte hatte:

Krystallsystem Triklin

Elemente: $a:b:c = 1\cdot5794:1:0\cdot5033$,

$\xi(bc) = 96°\ 8'\ 50''$; $\eta(ca) = 109°\ 21'\ 50''$; $\zeta(ab) = 92°\ 9'\ 40''$.

Formen: $a(100)\infty \bar{P}\breve{\infty}$. $b(010)\infty \bar{P}\bar{\infty}$. $c(001)\,oP$ $\rho(201)2'\bar{P}'\breve{\infty}$ $r'(\bar{1}01){,}P{,}\breve{\infty}$ $p(110)\infty P'$ $o(111)P'$.

Die Combinationen sind entweder von den nahezu gleich ausgedehnten drei Pinakoiden vorwaltend begrenzt, oder nach der Vertikale säulig, bei vorwiegendem (100) oder (010) gestaltet. Die Formen des ersten Habitus liessen genaue Messungen zu. (111) ist immer, (110), (201) und $(\bar{1}01)$ sind nur selten und untergeordnet zu finden.

Flächen	Rechnung	Messung	Z
ac (100.001)	— —	70° 15·5	9
ab (100.010)	— —	85 31·4	10
bc (010.001)	— —	82 42·7	8
pa (110.100)	53 13	53 9	3
pc (110.001)	73 33·8	73 32	2
oa (111.100)	— —	57 47	8
ob (111.010)	— —	61 7.4	12
oc (111.001)	25 55	25 52·2	8
op (111.110)	47 38·8	47 37	3

Die Krystalle sind spaltbar nach (010). Die Auslöschungen sind auf sämmtlichen Flächen schief gegen die Kanten gerichtet; durch (001) und (111) sieht man je eine schief austretende opt. Axe.

Ammonchelidonsäure.

Mit dem Namen Ammonchelidonsäure haben wir in unserer vorläufigen Mittheilung die Verbindung bezeichnet, welche aus Chelidonsäure durch Einwirkung von Ammoniak entsteht, im Sinne der Gleichung

$$C_7H_4O_6+H_3N = C_7H_5NO_5+H_2O.$$

Lietzenmayer[1] und vor Kurzem auch Lerch,[2] der sie Chelidammsäure nennt, haben diese Verbindung bereits beschrieben. Wir haben für unsere Arbeit nur die Angaben des Ersteren benützen können. Er gibt für die Bereitung der Säure folgende Vorschrift, der wir im Wesentlichen gefolgt sind. Chelidonsaures Calcium, dasjenige Präparat, das man vom Safte des Chelidonium majus ausgehend zuerst rein erhält, wird mit Ammoncarbonat in Siedhitze zerlegt, die erhaltene Lösung mit überschüssigem Ammoniak $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde gekocht, eingedampft und die neue Säure durch Salzsäure ausgefällt. Wir haben dem nur hinzuzufügen, dass es behufs vollständiger Umwandlung der Chelidonsäure rathsam ist, das Kochen mit Ammoniak längere Zeit, etwa 4—5 Stunden fortzusetzen und bei der Zerlegung des Ammonsalzes einen erheblichen Überschuss von Salzsäure anzuwenden, da andernfalls das ausfallende Product leicht etwas Ammoniak enthält. Die bei der Darstellung der Ammonchelidonsäure auftretende starke Gelbfärbung der Flüssigkeit, die bei fortgesetztem Kochen mit Ammoniak wieder abnimmt, lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass eine intermediäre Bildung von Xanthosäure oder vielleicht einer dieser ähnlichen stickstoffhältigen Säure erfolgt.

Ammonchelidonsäure stellt ein weisses Pulver dar, das fast gar nicht in kaltem und nur schwer in heissem Wasser löslich ist. Sie unterscheidet sich schon hiedurch, sowie durch viele andere Reactionen, sehr scharf von Chelidonsäure. Von Alkalien wird sie farblos gelöst und bleibt auch beim Kochen damit völlig unverändert, ein Verhalten, welches man dazu benützen kann, eine etwaige Verunreinigung durch Chelidonsäure zu entdecken. Diese

---

[1] Inauguraldissertation, Erlangen 1878.

[2] Monatsh. f. Chemie 1884, pag. 383.

würde sich durch Gelbfärbung und Bildung von Oxalsäure bei fortgesetztem Kochen zu erkennen geben.

Zum Nachweise der Ammonchelidonsäure lässt sich das Auftreten einer gelben Färbung mit Eisenoxydulsalzen und einer rothgelben mit Eisenoxydsalzen benützen. Letztere Reaction wird bei Anwendung der neutralen Salze der Säure empfindlicher.

Sehr charakteristisch ist auch der von Lietzenmayer erwähnte gelatinöse in Wasser nur spurenweise lösliche Niederschlag, den Silbernitrat selbst in einer Lösung der freien Säure hervorbringt.

Durch Versetzen von Ammonchelidonsäure mit Bromwasser und Abdampfen erhält man Krystallnadeln eines Disubstitutionsproductes, dessen Lösung durch Eisenchlorid intensiv purpurroth gefärbt wird.

Ammonchelidonsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos auf und kann damit selbst bis auf 200° erhitzt werden, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden. Durch Verdünnen mit Wasser wird sie aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

Beim Erhitzen für sich auf 230° oder mit Wasser auf 196° spaltet sich die Säure in Kohlendioxyd und Oxypyridin C_5H_5NO. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert sie Pyridin.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung verwandelt sie sich in eine syrupöse stickstoffhältige Säure.

Die Ammonchelidonsäure ist nach der von Lietzenmayer und Lerch ermittelten Zusammensetzung einiger ihrer Metallverbindungen und ihres Äthers eine starke zweibasische Säure, die aber unter Umständen auch drei Atome Metall binden kann. Jedenfalls enthält sie zwei Carboxylgruppen, was auch aus unseren anderweitigen Untersuchungen mit Sicherheit hervorgeht. Der Umstand, dass Ammonchelidonsäure in Mineralsäuren, selbst in verdünnten, viel löslicher ist, als in reinem Wasser, weist darauf hin, dass sie auch schwach basische Eigenschaften besitzt.

Chlorwasserstoffsaure Ammonchelidonsäure. Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzten wir Ammonchelidonsäure mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre, bis vollständige Lösung erfolgte. Beim Erkalten schieden sich kleine glänzende Krystalle ab, welche behufs Analyse auf Thonplatten

gebracht und über Ätzkalk und Schwefelsäure getrocknet wurden. Sie entsprechen der Formel: $C_7H_5NO_5 . HCl + H_2O$.

0·2955 Grm. Substanz verbrauchten zur Neutralisation 14·1 CC. Ammoniak, das ist 0·0657 Grm. NH_3, das ist für 100 Theile der Verbindung 22·23, während die Rechnung für 3 Moleküle Ammoniak auf 1 Molekül der Verbindung 21·47 ergibt. Zur Ausfällung der ClH als AgCl war so viel $^1/_{10}$ normaler Silberlösung erforderlich, als 0·04445 Grm. HCl entspricht, das ist für 100 Theile der Substanz 15·04% HCl, während sich 15·37% berechnen.

Die Verbindung wird durch Wasser in ihre Componenten zerlegt.

Einwirkung der Wärme auf Ammonchelidonsäure. Erhitzt man Ammonchelidonsäure auf 120—140°, so verliert sie zunächst Krystallwasser. Dieser Verlust wurde von uns in einem Versuch bei 165° gleich einem Molekül für ein Molekül der Säure gefunden. Bei nachträglichem Stehen an der Luft wird das verlorene Wasser wieder vollständig aufgenommen.

1·9854 Grm. lufttrockene Säure verloren nichts über Schwefelsäure darauf bei 165°: 0·1816 Grm. Nach 14tägigem Stehen an der Luft wog die Substanz wieder 1·9788 Grm.

	Gefunden in 100 Theilen	Berechnet
H_2O	9·15	8·96

Auch Lietzenmayer hat beim Erhitzen der Säure auf 140—150° Gewichtsabnahme beobachtet, sagt jedoch, dass diese erst bei 180—190° einem ganzen Molekül Wasser entspricht. Er neigt sich der Ansicht zu, dass das fortgehende Wasser nicht als Krystallwasser, sondern als zur Constitution der Säure gehörig aufzufassen sei.

Bei weiterem Erhitzen der Ammonchelidonsäure etwa auf 230—250° wird sie unter Bildung des weiter unten zu besprechenden Oxypyridins völlig zersetzt, und zwar im Sinne der Gleichung

$$C_7H_5NO_5 = C_5H_5NO + 2CO_2,$$

deren Richtigkeit wir durch quantitativ ausgeführte Versuche bestätigt haben.

A. 2·2833 Grm. lufttrockene Säure ($C_7H_5NO_5+H_2O$) wurden in einem kleinen langhalsigen Kölbchen im Metallbade auf 230—250° und schliesslich noch einige Zeit auf 260° erhitzt. Zuletzt wurde ein Strom trockener Luft durchgeleitet. Das Kölbchen war mit einem Chlorcalciumrohre und einem Kaliapparat verbunden, von welchen während der Operation das erstere um 0·1860 Grm., das letztere um 0·9885 Grm. zunahm. Der braun gefärbte Rückstand im Kölbchen betrug 1·0605 Grm.

B. In derselben Weise gaben 1·8352 Grm. Substanz 0·7952 Grm. CO_2, 0·1751 Grm. H_2O und 0·8493 Grm. Rückstand.

Erhalten aus 100 Theilen Ammonchelidonsäure:

	A.	*B.*	Berechnet
H_2O	8·15	9·54	8·96
CO_2	43·29	43·33	43·78
Rückstand C_5H_5NO.....	46·45	46·28	47·26

Bei Ausführung derselben Operationen im grösseren Massstabe haben wir manchmal einen Geruch nach Pyridin wahrgenommen, doch entsteht solches, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge. Bei Gegenwart von Wasser erfolgt die Zersetzung der Ammonchelidonsäure, wie es scheint, schon bei einer etwas niedrigeren Temperatur, als beim Erhitzen für sich. Indem wir die Säure mit der 20 fachen Menge H_2O durch 24 Stunden auf 196° erhitzten, erhielten wir Kohlensäure und eine farblose Lösung, die nur mehr Spuren unveränderter Substanz, dagegen reichlich Oxypyridin enthielt.

Destillation der Ammonchelidonsäure mit Zinkstaub. Wir verfuhren derart, dass wir die Säure mit dem 15 fachen Gewichte Zinkstaub innig vermengten und bei möglichst niedriger Temperatur — eben bemerkbarer Rothgluth — aus einem Glasrohre destillirten.

Die austretenden Dämpfe wurden durch einen Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat mit verdünnter Salzsäure geleitet, welche reichliche Mengen eines mit farbloser Flamme brennenden Gases — wohl Kohlenoxyd — unabsorbirt liess. Der Inhalt des Kugelapparates hinterliess beim Abdampfen ein leicht zerfliessliches Salz, welches mit Kalilauge gekocht, ein unverkennbar nach Pyridin riechendes Destillat lieferte. Letzteres, mit Salzsäure abgedampft und mit Platinchlorid gefällt, gab ein Platindoppelsalz, welches in Aussehen, Löslichkeit und Zusammensetzung mit Pyridinchloroplatinat übereinstimmte.

0·1251 Grm. Chloroplatinat verloren nichts bei 100° und gaben 0·0430 Grm. Pt.

	Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $(C_5H_5NHCl)_2PtCl_4$
Pt	34·37	34·31

Nach dem gesammten chemischen Verhalten der Ammonchelidonsäure, wie es vorstehend beschrieben ist, ist es evident, dass dieser Körper kein Amid der Chelidonsäure darstellt, dass er vielmehr den Stickstoff in einer besonders festen und eigenthümlichen Weise gebunden enthält, über welche die Reduction zu Pyridin durch Zinkstaub wenigstens eine Andeutung gibt.

Lietzenmayer glaubte die Zusammensetzung der Säure durch die Formel $C_7H_7NO_6$ ausdrücken zu müssen, indem er das bei höherer Temperatur entweichende Wasser als zur Constitution gehörig betrachtete. Dass dem nicht so ist und dass der unzersetzten trockenen Substanz vielmehr die Formel $C_7H_5NO_5$ zukommt, ergibt sich nicht nur daraus, dass sie ihr verlorenes Krystallwasser sehr leicht wieder aufnimmt und dabei alle Eigenschaften der ursprünglichen, nicht erhitzten Substanz wieder gewinnt, sondern in noch sicherer Weise aus der später anzuführenden Beobachtung, dass die in ganz analoger Weise aus Methylamin und Chelidonsäure dargestellte Methylammonchelidonsäure kein Krystallwasser enthält und der Formel $C_7H_4(CH_3)NO_5$ entspricht.

Nach ihrer empirischen Zusammensetzung enthält die Ammonsäure ein **N** und ein **H** mehr, dagegen ein **O** weniger als Chelidonsäure. Dies fehlende **O** kann nicht einer Carboxylgruppe entnommen worden sein, da die Ammonsäure ebenso wie Chelidonsäure deren zwei enthält. Es muss also der Angriff des Ammoniaks auf eines der beiden Sauerstoffatome des Pyronkernes erfolgt sein und es erscheint zweifelhaft, welches derselben oder ob beide an der Umsetzung betheiligt sind. Erwägt man, dass die Ammonsäure mit Kali weder eine Xanthosäure noch Oxalsäure, und dass sie durch Reduction Pyridin liefert, so wird es sehr wahrscheinlich, dass das an zwei **C** gebundene **O** der Chelidonsäure ausgetreten und durch **N**, respective **NH** ersetzt worden ist, welcher Vorgang

vielleicht durch eine intermediäre Bildung von Xanthosäure (oder auch einer dieser ähnlichen stickstoffhältigen Säure) eingeleitet wird.

```
COOH              COOH               COOH
|                  |                  |
C = CH         HOC = CH              C = CH
|    |               |                |    |
O    CO              CO              HN    CO
|    |               |                |    |
C = CH         HOC = CH              C = CH
|                  |                  |
COOH              COOH               COOH
```

Chelidonsäure — Xanthochelidonsäure — Ammonchelidonsäure (1)

Durch die Auffassung, dass die Ammonsäure den Stickstoff an der bezeichneten Stelle enthält, wird übrigens die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, dass der Angriff des Ammoniaks vielleicht zuerst am CO erfolgt und dieses in $H_2N.C.OH$ überführt, nur müsste man zugleich annehmen, dass das H_2N mit dem O der Chelidonsäure oder den beiden OH der Xanthosäure Wasser abspaltet, wie folgende Formeln zeigen:

```
COOH            COOH             COOH
|                 |               |
C = CH       HO.C = CH           C = CH
|    |              |             |    |
O    CO         H2N.C.OH          N — C—OH
|    |              |             |    |
C = CH       HO.C = CH           C = CH
|                 |               |
COOH            COOH             COOH
```

Chelidonsäure — Ammonchelidonsäure (2)

Eine Ammonchelidonsäure der zuletzt ausgedrückten Constitution (2) könnte sich sehr wohl in eine Säure der Constitution (1) umsetzen, sowie auch der umgekehrte Fall denkbar wäre.

Welche der beiden Formeln, (1) oder (2), die wahrscheinlichere ist, wird, da die vorstehenden Beobachtungen noch keinen Anhaltspunkt zur Entscheidung bieten, später discutirt werden. Dass in der Ammonchelidonsäure 3H durch Metalle vertretbar sind, ist sowohl bei der durch (1) wie auch bei der durch (2) ausgedrückten Constitution zu verstehen.

Dibromammonchelidonsäure.[1]

Versetzt man in Wasser aufgeschlämmte Ammonchelidonsäure mit wenig Brom so verschwindet allmälig die gelbe Färbung des letzteren. Fährt man mit dem Zusatz von Brom fort, bis die Flüssigkeit durch längere Zeit gelb bleibt, so geht, falls genügend Wasser vorhanden ist, die Ammonsäure vollständig in Lösung. Nachdem man die gebildete Bromwasserstoffsäure durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser entfernt hat, gelingt es leicht, das neu gebildete Bromsubstitutionsproduct der Ammonsäure durch einmaliges Umkrystallisiren rein zu erhalten. Es stellt dann weisse, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer lösliche Krystallnadeln dar, die durch eine intensive fuchsinrothe Eisenchloridreaction und durch einen schwer löslichen Niederschlag, den sie mit Silbernitrat geben, charakterisirt sind.

A) 0·3160 Grm. der zwischen Papier gepressten Substanz mit vorgelegtem Ag vebrannt, lieferten 0·2617 Grm. CO_2 und 0·0610 Grm. H_2O.

B) 0·2940 Grm. Substanz mit CaO geglüht etc. gaben 0.2961 Grm. AgBr.

C) 0·3275 Grm. gaben 0·3286 Grm. AgBr.

	Gefunden in 100 Theilen			Berechnet für $C_7H_3Br_2NO_5+2H_2O$
	A	B	C	
C	22·59	—	—	22·28
H	2·15	—	—	1·86
Br	—	42·86	42·70	42·44

Der Körper entspricht also der Zusammensetzung $C_7H_3Br_2NO_5+2H_2O$ und ensteht nach der Gleichung

$$C_7H_5NO_5+2Br_2=C_7H_3Br_2NO_5+2BrH$$

Quantitative Versuche, bei denen wir die Menge des verbrauchten Bromes, sowie des gebildeten Bromwasserstoffes und der gebromten Säure ermittelt haben, ergaben, dass die Einwirkung von Brom auf Ammonchelidonsäure fast ausschliesslich im angedeuteten Sinne verläuft.

[1] Vergleiche unsere vorläufige Mittheilung. Monatshefte 1883, pag. 275 und Lerch 1884, pag. 397.

Versucht man Dibromammonchelidonsäure mittelst Ammoniak (Lakmus als Indicator) zu titriren, so findet man, dass Neutralität (wenn auch nicht ganz scharf zu beobachten) erst eintritt, wenn auf ein Molekül der Säure drei Moleküle Ammoniak verbraucht sind.

0·2140 Grm. krystallwasserhaltender Säure neutralisirten bis zu deutlich auftretender Blaufärbung 6·3 Cc. Ammoniak (1 Cc. = 0·00466 Grm. NH_3) statt der für 3 Moleküle berechneten 6·21 Cc.

Da Ammonchelidonsäure sich beim Titriren wie eine zweibasische Säure verhält, obgleich sie unter Umständen dreibasisch functioniren kann, so ergibt sich, dass ihr schwach ausgesprochener dreibasischer Charakter durch den Eintritt von Brom wesentlich gekräftigt worden ist. Gleichwohl tritt auch in der Dibromammonsäure die dritte Basicität viel schwächer auf als die beiden anderen. Dies zeigt sich an dem undeutlich eintretenden Endpunkte der Reaction beim Titriren, und besonders auch darin, dass beim Abdampfen der Säure mit Ammoniak nicht das tertiäre sondern nur das secundäre Ammonsalz erhalten wird.

Führt man die Bromirung der Ammonchelidonsäure in etwas grösserem Massstabe durch, so findet man, dass gleichzeitig eine, wenn auch nur kleine Menge der Säure oxydirt wird, worauf auch der Umstand hinweist, dass der Bromverbrauch ein bischen grösser ist als der oben angeführten Gleichung entspricht. Die Producte dieser Oxydation sind Kohlensäure, geringe Mengen eines stechend riechenden flüchtigen Körpers (vielleicht gebromtes Aceton?) und Spuren von Oxalsäure und Ammoniak, die sich in der letzten Mutterlauge des Rohproductes nachweisen lassen.

Zerlegung der Dibromammonchelidonsäure durch Wärme. Wie die Chelidonsäure und die Ammonchelidonsäure zerfällt auch die Dibromammonsäure durch Erhitzen unter Abspaltung von $2CO_2$. Die Reaction beginnt schon bei 200° und verläuft nach der Gleichung:

$$C_7H_3Br_2NO_5 = C_5H_3Br_2NO + 2CO_2$$

Da die Zersetzung etwas heftig verläuft und auch der hinterbleibende Körper $C_5H_3Br_2NO$ — Dibromoxypyridin — etwas sublimirbar ist, wurde dessen Menge bei folgendem quantitativen Versuche um etwas geringer als die berechnete, dagegen das direct bestimmte Krystallwasser etwas zu hoch gefunden.

1·3734 Grm. krystallisirter Dibromammonchelidonsäure ($C_7H_3Br_2NO_5+2H_2O$) gaben in ähnlicher Weise, wie es früher bei der Ammonsäure beschrieben wurde, 0·1554 Grm. Wasser, 0·3070 Grm. CO_2 und 0·9070 Grm. Rückstand.

	Gefunden für 100 Theile	Berechnet
CO_2	22·35	23·34
H_2O	11·31	9·55
$C_5H_3Br_2NO$	66·04	67·11

Nachdem das Product, das durch Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure entsteht in seinen Beziehungen zu seiner Muttersubstanz, zum Pyridin, sowie auch zu dem durch Abspaltung von Kohlensäure daraus hervorgehenden sogenannten Oxypyridin bis zu einem gewissen Grade erforscht war, musste es ein erhebliches Interesse bieten die Einwirkung von primären und secundären Aminen auf Chelidonsäure kennen zu lernen. Wenn überhaupt eine derjenigen von Ammoniak analoge Einwirkung erfolgte, so war es doch fraglich, ob bei der Reaction das Alkyl nicht in irgend einer Form etwa als Alkohol abgespalten werde und Ammonchelidonsäure entstehe, oder ob eine alkylirte Ammonsäure gebildet wird. In letzterem Falle konnte man hoffen, die Stellung, die das Alkyl im Molekül der neuen Verbindung einnimmt, leichter zu erforschen, als es bei dem in der Ammoniakreaction zugleich mit dem Stickstoff eintretenden Wasserstoffatom der Fall ist.

Methylammonchelidonsäure.

Die Einwirkung von Methylamin auf Chelidonsäure verläuft ganz ähnlich jener von Ammoniak. Wir liessen eine circa 5percentige wässerige Lösung von Methylamin in reichlichem Überschusse auf Chelidonsäure im zugeschmolzenen Rohre durch 5—6 Stunden bei 100° einwirken. Die Anfangs (vielleicht durch Bildung von Xanthosäure) gelb gewordene Lösung wird bald wieder farblos. Durch Abdestilliren des überschüssigen Methylamins und Versetzen des Rückstandes mit Salzsäure erhielten wir die neue Verbindung in Form sich alsbald abscheidender glänzender Krystallkörner. Sie ist in Wasser weit löslicher als

Ammonchelidonsäure und konnte daher leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Übrigens entsteht sie fast ohne weiteres völlig rein und ist nur mit Spuren von Ammonchelidonsäure (jedenfalls von einem geringen Ammoniakgehalt des angewandten Methylamins stammend) verunreinigt. Auch haben wir uns sorgfältig überzeugt, dass bei der Reaction kein Methylalkohol gebildet wird, dass also die Methylgruppe des Amins mit in die neue Säure, welche wir als Methylammonchelidonsäure bezeichnen wollen, eingegangen ist. Eine mit der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab einen der Formel $C_8H_7NO_5$ entsprechenden Stickstoffgehalt:

0·2220 Grm. Substanz verloren nichts bei 100° und gaben 14 Cc. Stickstoff bei 19° C. und einem auf 0° reducirten Barometerstand von 756·3 Mm. Der Stickstoff wurde über Kalilauge gemessen, die bei 19° eine Dampftension von 13·1 Mm. besitzt.

	Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $C_8H_7NO_5$
N	......7·24	7·13

Methylammonchelidonsäure gibt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv gelbe Färbung, welche durch überschüssige Säuren und Alkalien zum Verschwinden gebracht werden kann. Silbernitrat bewirkt keinen Niederschlag in der Lösung der freien Säure — abweichend von Ammonsäure — wohl aber gibt es mit neutralen Lösungen eine krystallinische Fällung, die sich beim Kochen löst und beim Erkalten wieder abscheidet.

Verhalten der Methylammonsäure in der Wärme. Methylammonsäure zersetzt sich schon bei einer etwas niedrigeren Temperatur als die Ammonsäure; sie beginnt bei etwa 180° in Kohlensäure und in einen Körper C_6H_7NO — Methyloxypyridin — zu zerfallen. Auch diese Reaction haben wir quantitativ verfolgt und sie der Gleichung

$$C_8H_7NO_5 = C_6H_7NO + 2CO_2$$

entsprechend gefunden.

0·9792 Grm. lufttrockener Säure gaben im Metallbad auf 180° und zum Schluss noch auf 220° erhitzt: 0·0071 Grm. H_2O, 0·4295 CO_2 und 0·5430 Grm. Rückstand.

	Gefunden in 100 Theilen	Berechnet
CO_2	..43·86	44·67
H_2O	0·73	0·00
C_6H_7NO	55·45	55·33

Verhalten der Methylammonchelidonsäure gegen Salzsäure. Man hätte erwarten können, dass unter dem Einflusse von concentrirter Salzsäure bei höherer Temperatur das Methyl der Methylammonchelidonsäure sich als Chlormethyl abspalte. Diess ist jedoch wenigstens bei 143° keineswegs der Fall; es wird lediglich das beim Erkalten auskrystallisirende Chlorhydrat der Säure gebildet. Das letztere stellt wie die analoge Verbindung der Ammonsäure kleine glänzende Krystalle dar, wird durch Wasser zerlegt und vermag drei Moleküle NH_3 zu neutralisiren, woraus sich zugleich ergibt, dass die Methylammonchelidonsäure zweibasisch ist.

0·2945 Grm. der auf Thonplatte und über H_2SO_4 und CaO getrockneten Verbindung wurden durch 14 Cc. Ammoniak (1 Cc = 0·00466 Grm. NH_3) neutralisirt.

	Verbraucht für 100 Theile	Berechnet für $3NH_3$
NH_3	22·14	21·84

Die Einwirkung von Brom auf Methylammonchelidonsäure verläuft in ähnlicher Weise wie es bei der Ammonsäure beschrieben worden. In beiden Fällen werden auf ein Molekül der Säure 4 At. Brom verbraucht, während zwei Moleküle BrH gebildet werden, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

1·9332 Grm. Methylammonchelidonsäure wurden in etwa 200 Cc. Wasser suspendirt und aus einer kleinen gewogenen Pipette mit Brom bis zu bleibender Gelbfärbung versetzt. Es wurden 3·26 Grm. Brom verbraucht. Man berechnet für 4 Br auf ein Molekül der Säure 3·14 Grm. Brom. Von der auf 250 Cc. gebrachten Flüssigkeit erforderten 20 Cc. zur Neutralisation 11·4 Cc. Ammoniak (1 Cc. = 0·00466 Grm) und zur Ausfällung des BrH als BrAg 16 Cc. einer $^1/_{10}$-normalen Silbernitratlösung. Nimmt man an, dass für je ein Molekül der zur Verwendung gekommenen Methylammonsäure 4 Moleküle NH_3 und 2 Moleküle $AgNO_3$ hätten verbraucht werden sollen, so berechnen sich für die angegebenen Mengen 11·46 Cc. Ammoniak und 15·7 Cc. Silberlösung, was mit dem experimentell Gefundenen sehr gut übereinstimmt.

Es ist bemerkenswerth, dass, wie obige Daten zeigen, sich dieses Dibromsubstitutionsproduct (ebenso wie auch die Methylammonsäure selber) als zweibasische Säure erweist, während doch Ammonchelidonsäure und in höherem Masse ihr Bromderivat sich annähernd wie dreibasische Säuren verhalten. Der Grund dieser Erscheinung liegt offenbar darin, dass hier Methyl an Stelle jenes Wasserstoffes steht, der in der Ammonchelidonsäure durch Metalle ersetzbar ist, wenngleich er nicht einer Carboxylgruppe angehört.

Durch Erhitzen von Dibrommethylammonchelidonsäure auf 170° spaltet sie sich in Kohlensäure und einen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_2(CH_3)Br_2ON$ und dem Schmelzpunkte 196° Wir werden weiter unten noch mehrmals Gelegenheit haben, auf dieselbe Verbindung — Dibrommethyloxypyridin — die wir auf mannigfaltige Weise gewonnen haben, zurückzukommen.

Die früher angeführte Beobachtung, dass HCl bei 143° kein CH_3Cl abspaltet, spricht dafür, dass CH_3 in der Methylammonchelidonsäure nicht als OCH_3, sondern eher als NCH_3 enthalten ist. Dann ist es aber bei der Ähnlichkeit der Entstehungsweise und des chemischen Verhaltens, welche zwischen Methylammonchelidonsäure und Ammonchelidonsäure besteht, wahrscheinlich, dass in letzterer Säure, das durch H_3N zugeführte Wasserstoffatom als NH und nicht als OH enthalten ist.

Phenylammonchelidonsäure.

Anilin bei Gegenwart von Wasser längere Zeit mit Chelidonsäure gekocht wirkt ganz ähnlich wie Ammoniak oder Methylamin darauf ein, indem unter vorübergehender Rothfärbung das Anilinsalz einer neuen Säure, der Phenylammonchelidonsäure, sich bildet. Diese kann durch Zersetzen des Anilinsalzes mittelst Salzsäure als krystallinischer Niederschlag gewonnen werden. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in Form von seideglänzenden Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, das schon beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum entweicht.

Bei der Analyse der getrockneten Säure wurden Werthe erhalten, die gut mit den für die Formel $C_7H_4(C_6H_5)NO_5$ berechneten übereinstimmen:

0·3117 Grm. der zwischen Papier gepressten Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure: 0·0202 Grm. H_2O, das ist 6·48% statt des für 1 Mol. berechneten 6·50%.

0·2915 Grm. getrockneter Säure gaben nach Kopfer verbrannt 0·6427 Grm. CO_2 und 0·0955 Grm. H_2O.

	Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $C_{13}H_9NO_5$
C	60·13	60·22
H	3·65	3·48

Phenylammonchelidonsäure gibt ebenso wie Methylammonsäure eine gelbe Färbung mit Eisenchlorid und widersteht dem Angriffe kochender Alkalien.

Beim Erhitzen liefert sie ein krystallinisch erstarrendes Destillat, das ohne Zweifel Phenyloxypyridin ist.

Einwirkung von Dimethylamin auf Chelidonsäure.

Wir liessen Dimethylamin ganz so wie es vorstehend für Methylamin beschrieben auf Chelidonsäure einwirken. Auch dabei trat anfangs eine gelbe Färbung ein, die aber später nicht wieder verschwand, sondern in eine röthliche überging. Das Reactionsproduct wurde, nachdem die flüchtigen Antheile (überschüssiges Dimethylamin und eine mit Jod und Kali Jodoform liefernde Substanz) abdestillirt worden waren, mit Salzsäure versetzt. Die abgeschiedenen, ziemlich leicht löslichen Krystalle wurden durch Thierkohle entfärbt und zeigten dann alle Reactionen der Oxalsäure, als Fällbarkeit durch Gypswasser etc., bestanden aber nicht aus der freien Säure, sondern aus einem sauren Dimethylaminsalz derselben. Durch Fällen mit Bleiacetat und Zersetzen des Bleiniederschlages mittelst Schwefelwasserstoff, konnte leicht völlig reine Oxalsäure erhalten werden, welche nun auch durch ihren Schmelzpunkt von 101° — 102° (krystallwasserhältig) identificirt werden konnte. Der Bildung von Oxalsäure musste jene von Aceton entsprechen. Obwohl das Aceton der Einwirkung des Amins kaum ganz entgangen sein

konnte, glückte es uns doch, eine kleine Menge desselben aus den oben erwähnten flüchtigen und durch Destillation abgeschiedenen Antheilen des Reactionsproductes zu isoliren. Zu diesem Behufe wurden diese flüchtigen Partien, nachdem sie durch Destillation mit Salzsäure von der Aminbase befreit, und durch wiederholte Destillationen angereichert worden waren, mit Pottasche versetzt und so eine kleine Menge einer acetonartig riechenden Schicht erhalten, die mit concentrirter Natriumbisulfitlösung zusammengebracht zu Krystallen erstarrte.

Man sieht hieraus, dass Dimethylamin ganz verschieden von Methylamin und Ammoniak und lediglich als basischer Körper eingewirkt hat. Den Grund dieser auffälligen Erscheinung glauben wir darin zu finden, dass ein secundäres Amin nicht wie Ammoniak und die primären Amine jene beiden Wasserstoffatome liefern kann, welche für den Verlauf der Reaction, die unter Wasserabspaltung erfolgt, erforderlich sind.

Oxypyridin (Pyridon).

Wir haben bereits vor zwei Jahren in unserer vorl. Mittheilung[1] angegeben, dass die Ammonchelidonsäure sich beim Erhitzen unter Abgabe von so viel Kohlensäure, als ihren beiden Carboxylgruppen entspricht, in einen Körper C_5H_5ON verwandelt, der durch Zinkstaub zu Pyridin reducirt wird und mit Brom ein Dibromsubstitutionsproduct liefert, welches mit dem von Hofmann[2] aus Piperidin erhaltenen Dibromoxypyridin identisch ist. Er enthält ein Wasserstoffatom, das leicht durch Alkoholradikale ersetzt werden kann und das offenbar nicht wie die vier anderen H an Kohlenstoff gebunden ist. Ob aber dieses von den vier anderen unterschiedene Wasserstoffatom an Stickstoff oder Sauerstoff gebunden ist, schien uns lange Zeit zweifelhaft, so dass wir zwischen den folgenden Formeln schwankten, für deren Aufstellung natürlich die Beziehungen zur Ammonchelidonsäure, zur Chelidonsäure und zum Pyridin massgebend waren:

---

[1] Monatshefte f. Ch. 1883, pag. 339, auch Berichte der deutsch. chem. Ges. 1883, pag. 1259.

[2] Berichte der deutschen chem. Ges. 1879, pag. 986.

```
      I.                 II.                 III.
  CH = CH            CH = CH             CH = CH
  |     |            |     |             |  O  |
  NH    CO           N  — C.OH           HN — C
  |     |            |     |             |     |
  CH = CH            CH = CH             CH = CH
```

Im Zweifel, welche von diesen drei Formeln der richtige Ausdruck für die Constitution der in Rede stehenden Verbindung sei, haben wir vor zwei Jahren der Formel II den Vorzug eingeräumt und dies durch die Bezeichnung Oxypyridin angegedeutet, weil auf diese Weise die Beziehung zum Pyridin und zu der von Hofmann als Dibromoxypyridin betrachteten Verbindung am leichtesten verständlich wird, während auch sonst das gesammte chemische Verhalten damit im Einklang steht. Nur ein Umstand schien schon vom Anfang an gegen diese Auffassung zu sprechen, nämlich die Schwerflüchtigkeit des Oxypyridins, das erst oberhalb 350° destillirt, während doch von einem Hydroxylderivat des Pyridins ein minder hoher Siedepunkt zu erwarten wäre. Neuere Versuche haben gezeigt, dass dieses Bedenken begründet war und uns in den Stand gesetzt, die Frage, ob das sogenannte Oxypyridin eine OH- oder eine NH-Gruppe enthalte, mit ziemlicher Sicherheit zu Gunsten der letzteren Auffassung, also von Formel I (eventuell III) zu entscheiden. Wir halten es übrigens nicht für unmöglich, dass in gewissen Reactionen der durch I ausgedrückte Körper sich, wenigstens vorübergehend, in II verwandle und dass umgekehrt, wenn die Bedingungen zur Bildung einer Verbindung II gegeben sind, man bei der Abscheidung statt II leicht I erhält, gewissermassen als ob derselbe Körper in zwei Formen (als I und als II) auftreten könne, von denen I die stabilere Form ist. So lange das eigentliche Oxypyridin von der Formel II nicht entdeckt ist, oder falls gar nachgewiesen werden sollte, dass es kaum entstanden sich immer gleich in I umwandelt, kann vielleicht ohne Verwechslungsgefahr die Bezeichnung Oxypyridin, obgleich sie nicht ganz zutreffend ist, für die aus Ammonchelidonsäure entstehende und dem Pyridin factisch sehr nahe stehende Verbindung C_5H_5ON beibehalten werden. Eventuell könnte die zuerst von Ost gebrauchte, neuerdings wieder von v. Pechmann benützte

Bezeichnung Pyridon an die Stelle treten, doch wäre in diesem Falle zu bemerken, dass die an diesen Namen geknüpften theoretischen Vorstellungen von der Constitution des C_5H_5ON bei Ost, bei v. Pechmann und bei uns verschieden sind.

Darstellung von Oxypyridin. Wie schon bei der Ammonchelidonsäure erwähnt, zerfällt diese Säure beim Erhitzen mit Wasser auf 196° oder beim Erhitzen für sich auf 230° in Kohlensäure und Oxypyridin. In ersterem Falle — Erhitzen mit Wasser — ist das erhaltene Product zwar farblos, aber immer mit Bestandtheilen des bei der hohen Temperatur durch das Wasser aufgeschlossenen Glasrohres, in dem man die Reaction vorgenommen, verunreinigt; im anderen Falle ist es immer bräunlich gefärbt und muss schon deshalb einer weiteren Reinigung unterworfen werden. Umkrystallisiren aus Wasser allein führt nur schwer zum Ziel und wir haben es daher vorgezogen, diesem erst eine Destillation, sei es unter gewöhnlichem Druck —bei über 360° — oder weit besser im Vacuum vorhergehen zu lassen. Zu letzterer Operation benützten wir einen ähnlichen Apparat, wie wir ihn zur Darstellung von Komansäure aus Chelidonsäure anwandten und weiter vorne beschrieben haben. Der aus dem Ölbade ragende Theil des Destillationsrohres war, um ein Zurückfliessen des condensirten Productes zu verhindern, etwas nach abwärts gebogen. Das zu destillirende Material, erhalten durch vorhergehendes Erhitzen von Ammonchelidonsäure auf 230° bis 240°, befand sich in geräumigen Schiffchen. Um ein Überspritzen während der Operation zu verhindern, wurde ein lockerer Glaswollbausch eingeschoben. Erhitzt man das Ölbad auf 240°—250°, während gleichzeitig ein ganz schwacher (getrockneter) Luftstrom das evacuirte Rohr durchströmt, so destillirt allmälig das Oxypyridin und verdichtet sich als rasch krystallinisch erstarrende Masse. Im Schiffchen bleibt wenig einer braunen schmierigen Masse zurück.

Aber auch das destillirte Oxypyridin ist, wenn gleich farblos, noch keineswegs absolut rein. Namentlich enthält es fast unter allen Umständen eine kleine Menge einer Base, die sich durch eine in Wasser fast unlösliche Doppelverbindung mit Platinchlorid auszeichnet. Zur völligen Reindarstellung krystallisirt man es aus heissem Wasser um, wobei die verunreinigende

Base, obwohl an sich, wie es scheint schwerer löslich als Oxypyridin, ihrer geringen Menge wegen in den Mutterlaugen bleibt. Diesen letzteren kann die fremde Base durch Ausfällung mit Platinchlorid sehr leicht, oder minder vollständig durch Ausziehen mit Chloroform — von welchem aber auch etwas Oxypyridin gelöst wird — entzogen werden.

Oxypyridin löst sich sehr reichlich in heissem Wasser, damit eine dickliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit gebend, die beim Abkühlen je nach der Concentration entweder vollständig erstarrt oder farblose grosse tafelförmige Krystalle abscheidet. Diese Krystalle enthalten Krystallwasser, das beim Liegen an der Luft langsam, rasch und vollständig dagegen beim Stehen über Schwefelsäure entweicht. Seine Menge wurde in zwei Bestimmungen immer etwas grösser als einem Molekül entsprechend gefunden und sind wir vorläufig ausser Stande anzugeben, ob dies etwa durch Verunreinigung mit einer krystallwasserreicheren Verbindung zu erklären ist.

a) 0·2130 Grm. der zwischen Papier sehr sorgfältig abgepressten Krystalle verloren über H_2SO_4 bis zu constantem Gewicht getrocknet 0·0393 H_2O.

b) 0·5945 Grm. einer andern Krystallisation verloren 0·1098 Grm. H_2O.

Aus $C_5H_5NO + H_2O$ für 1 Mol. H_2O berechnet . . . . 15·93% H_2O

gefunden *a)* . . . . 18·45 „

„ *b)* . . . . 18·47

Herr Prof. Hofrath v. Zepharovich hatte die Güte, eine krystallographische Untersuchung des wasserhaltenden Oxypyridins vorzunehmen und theilte uns darüber folgendes mit:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0·548 : 1 : 1·496$$

$$\beta = 85° \; 37'$$

Formen: $\infty \not{P} \infty \,.\, \not{P} \infty \,.\, \not{P} \infty \,.\, \infty \not{P} \,.\, \infty \not{P}_2 \,.\, P$.

b *q* *p* *π*

Sechsseitige rhomboïdische Täfelchen mit allseitig zugeschärften Rändern; $\infty \not{P} \infty$ bedingt die Tafelform.

Die sämmtlichen Messungen sind unsicher; da überdies der unter dem Mikroskop gemessene Winkel β, d. i. die Neigung der vorderen ∞P- zur oberen $\not{P}\infty$-Kante, als Grundwerth für die Rechnung benützt werden musste, so sind die angegebenen Elemente nur als annähernd richtig zu betrachten.

Die wichtigsten Kantenwinkel sind:

	Berechnet	Gemessen	Zahl
pb =	—	*61·20	18
πb =	42·26½	42·26	12
qb =	—	*63·40	9
$r'b$ =	90 —	89·58	18
$r'p'$ =	55·53	56· 5	1

Auf $\infty P \infty$ sind die Auslöschungen gegen die vordere Kante von ∞P unter 47° 53′, gegen die rückwärtige ∞P-Kante unter 42° 7′ geneigt. Die optischen Axen liegen || dem Klinopinakoide.

Der Schmelzpunkt des krystallwasserhaltenden Oxypyridins liegt bei 66—67°, jener des wasserfreien bei 148°5 (corr.). Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgende für die Formel C_5H_5NO stimmenden Werthe:

A. 0·1737 Grm. Substanz gaben nach Kopfer verbrannt: 0·0855 Grm. H_2O und 0·4034 Grm. CO_2.

B. 0·1774 Grm. Substanz gaben 0·4125 Grm. CO_2 und 0·0850 Grm. H_2O.

	Gefunden in 100 Theilen		Berechnet für C_5H_5NO
	A.	*B.*	
C	63·34	63·42	63·16
H	5·47	5·32	5·26

Oxypyridin, wie schon erwähnt, leicht löslich in Wasser, ist fast unlöslich in Äther und Benzol, auch sehr schwer in Chloroform. Unter gewöhnlichem Athmosphärendrucke destillirt es fast unzersetzt erst bei einer über 350° liegenden Temperatur.

Verdünnte Oxypyridinlösungen reagiren neutral; nur in sehr concentrirten macht sich eine schwach alkalische Reaction bemerkbar. Beim Kochen mit Alkalien bleibt es unverändert.

Eine Lösung von Oxypyridin nimmt Brom unter Entfärbung auf, damit einen weissen krystallinischen Niederschlag von Dibromoxypyridin gebend.

Eigenthümlich ist das Verhalten einer Lösung von Jod in Jodkalium gegen Oxypyridin. War dieses rein, so tritt keine sichtliche Veränderung ein. Fügt man aber Salzsäure hinzu, so entsteht ein öliger schwarzer Niederschlag, während auf Zusatz

von Sodalösung oder wenig Alkali ein weisser krystallinischer Niederschlag ausfällt. Der erstere ist wohl ein Perjodid des jodwasserstoffsauren Salzes, der letztere ein Dijodsubstitutionsproduct.

Schwer lösliche Niederschläge geben Oxypyridinlösungen noch mit Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure; leicht lösliche krystallinische Abscheidungen mit Quecksilberchlorid, noch leichter lösliche mit Gold- und Platinchlorid. Durch Eisenchlorid entsteht eine gelbe Färbung, die beim Stehen etwas röthlich wird. Erhitzt man Oxypyridin mit überschüssigem Zinkstaub, so wird es zu Pyridin reducirt.

Stark toxische Eigenschaften scheinen dem Oxypyridin kaum zuzukommen, wenigstens zeigte sich, wie wir einer gefälligen Mittheilung des Herrn Prof. v. Fleischl entnehmen, keinerlei Wirkung, als einem Frosche 20 Mgr. in vierpercentiger Lösung subcutan injicirt wurden.

Oxypyridinchloroplatinat bildet in Wasser sehr leicht lösliche körnige Krystalle, die, wenn aus nicht zu saurer Lösung durch Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, zwei Moleküle Wasser enthalten. Es verwittert sehr langsam an der Luft, dagegen rasch über Schwefelsäure.

0·1780 Grm. verloren über H_2SO_4 0·0100 Grm., bei darauffolgendem Erhitzen auf 100° nichts mehr und gaben 0·0547 Grm. Pt.

	Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $(C_5H_5NO.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$
Pt....	...30·73	30·64
$2H_2O$	5·62	5·66

Herr Prof. Hofrath v. Zepharovich theilte uns über das Doppelsalz folgende krystallographische Daten mit:

Krystallsystem: Monoklin (monosymmetrisch)

$$\text{Elemente: } a:b:c = 1·3561:1:0·9485;$$

$$\xi\,(bc) = 90°;\ \eta\,(ac) = 100°\ 6';\ \zeta\,(ab) = 90°$$

Formen: a (100) $\infty P \infty . b$ (010) $\infty P\infty$, q (011) $P\infty$,
p (110) ∞P, i' ($\bar{2}11$) $2P2$.

An den Kryställchen erscheinen gewöhnlich a und q vorwaltend und gleichmässig ausgedehnt, bei sehr untergeordneten b, p und i'. Die wichtigsten Winkel sind:

Flächen		Rechnung	Messung	n[1]
ab	(100·010)	= 90 —	89° 59·5'	7
pa	(110·100)	—	53 10	13
qa	(011·100)	—	82 38	27
qq'	(011·0$\bar{1}$1)	—	86 4·5	20
qb	(011·010)	46 57·7'	47 5	8
i'b	($\bar{2}$11·010)	59 27	—	—
i'q	($\bar{2}$11·011)	49 24·2	49° 37'	1

Vollkommene Spaltbarkeit nach *a*. Auslöschungen in den Spaltlamellen parallel und senkrecht zur Kante *ap*. Ebene der optischen Axen normal-symmetrisch; Winkel der optischen Axen circa 81½° für gelb, 1 Bissectrix circa 29½° gegen die Normale auf *a* geneigt (Mohnöl).

Das getrocknete Salz schmilzt unter starker Zersetzung bei ungefähr 200°

Es sei schliesslich erwähnt, dass wir einmal unter nicht genau festgestellten Umständen aus einer stark sauern Lösung ein Chloroplatinat mit nur einem Moleküle Krystallwasser erhielten.

Platinosalz des Oxypyridins. Anderson hat bekanntlich gefunden, dass die Platindoppelsalze der von ihm aus dem animalischen Theer isolirten Pyridinbasen beim Kochen mit Wasser eine eigenthümliche Zersetzung erleiden, bei der Salzsäure eliminirt wird und neue Platinverbindungen entstehen, die durch gelbe Farbe und äusserst geringe Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet sind. So entsteht aus Pyridinchloroplatinat ein Körper $(C_5H_5N)_2\ PtCl_4$ und als Zwischenproduct eine Doppelverbindung desselben mit unverändertem Pyridinsalz $(C_5H_5N)_2\ PtCl_4 + (C_5H_5N.HCl)_2\ PtCl_4$. Nachdem diese eigenthümliche Umwandlung für die Pyridinbasen charakteristisch ist, haben wir auch das Oxypyridinchloroplatinat der Einwirkung kochenden Wassers unterworfen. Es wird dabei sehr schnell zersetzt, so dass man beim Abkühlen der Lösung ein hellgelbes Salz erhält, welches beträchtlich schwerer löslich ist als die ursprüngliche Verbindung. Die Elementaranalyse ergab, dass es gemäss per Formel $(C_5H_5NO.)_2\ PtCl_4 + (C_5H_5NO.HCl)_2\ PtCl_4 + H_2O$

[1] Zahl der Messungen.

also entsprechend dem von Anderson dargestellten oben erwähnten Pyridindoppelsalz zusammengesetzt ist.

0·3435 Grm. des zwischen Papier abgepressten Salzes verloren beim Trocknen bei 100° 0·0063 Grm. H_2O. d. i. 1·83%.

0·3372 Grm. des getrockneten Salzes gaben nach Kopfer verbrannt 0·2600 Grm. CO_2, 0·0671 Grm. H_2O und 0·1158 Grm. Pt.

	Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $(C_5H_5NO)_2PtCl_4+(C_5H_5NOHCl)_2PtCl_4$
C	21·03	21·31
H	2·22	1·96
Pt	34·34	34·59
H_2O	1·83	1·57

Ein Versuch durch fortgesetztes Kochen die Zersetzung noch weiter zu treiben, ergab ein negatives Resultat.

Reduction des Oxypyridins. Oxypyridin widersteht nach unseren vorläufigen Versuchen sehr energisch dem Angriffe der meisten reducirenden Agentien. Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure, selbst concentrirte Jodwasserstoffsäure bei 200—205° waren ohne Wirkung. Immer konnte wenigstens der grösste Theil des angewandten Oxypyridins wieder unverändert zurückgewonnen werden. Leicht wird dagegen dem Oxypyridin sein Sauerstoff durch Destillation mit Zinkstaub entzogen.

1·9 Grm. Oxypyridin wurden mit 40 Grm. Zinkstaub innig verrieben und bei eben sichtbarer Rothgluth aus einem Glasrohre destillirt. Aus der vorgeschlagenen Salzsäure wurden durch Destillation mit Kali und Abdampfen des deutlich nach Pyridin riechenden Destillates mit Salzsäure 0·7 Grm. (1/3 der theoretischen Menge) eines zerfliesslichen, wie Pyridinchlorhydrat aussehenden und sich wie dieses verhaltenden Salzes gewonnen. Aus diesem wurden durch fractionirte Fällung vier Platindoppelsalzfractionen dargestellt.

a) 0·2074 Grm. der ersten Fraction gaben 0·0711 Grm. Pt.
b) 0·2325 Grm. der dritten Fraction gaben 0·0801 Grm. Pt.

	Gefunden in 100 Theilen *a*	*b*	Berechnet für $(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4$
Pt	34·28	34·45	34·31

Die analysirten Platindoppelsalze bestanden somit aus Pyridinchloroplatinat. Zur Bestätigung haben wir noch den Schmelzpunkt unseres Salzes ermittelt und ihn übereinstimmend mit demjenigen eines uns von Herrn Dr. Weidel freundlichst zur Verfügung gestellten, aus Knochenöl dargestellten Präparates bei 226° (corrig.) gefunden. (Königs[1] fand abweichend von uns den Schmelzpunkt des Pyridinchloroplatinates gegen 236°.)

Einwirkung von Brom auf Oxypyridin. Wie wir schon oben erwähnten, entsteht durch Behandlung von Oxypyridin mit Brom ein Dibromsubstitutionsproduct, welches identisch ist mit einem Körper $C_5H_3Br_2NO$, den Hofmann durch Einwirkung von Brom auf Piperidin erhalten und den er ohne seine Beziehung zum Pyridin experimentell festgestellt zu haben, als Dibromoxypyridin betrachtete.

Zur Darstellung dieses Derivates genügt es Oxypyridin, in wässeriger Lösung mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung zu versetzen und die ausfallenden flimmernden Krystallblättchen abzufiltriren. Das Filtrat enthält neben Bromwasserstoffsäure nur mehr geringe Mengen der Verbindung, die man durch Abdampfen gewinnen kann. Es zeigt, so dargestellt, alle von Hofmann angegebenen Eigenschaften, als Löslichkeit in Alkalien oder concentrirten Säuren, Bildung einer Silberverbindung beim Auflösen in verdünntem Ammoniak und Versetzen mit Silbernitrat etc. Die Formel $C_5H_3Br_2NO$ wurde durch eine Brombestimmung bestätigt.

0·4331 Grm. Substanz gaben mit CaO geglüht etc.: 0·6395 Grm. AgBr.

	Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $C_5H_3Br_2NO$
Br	62·83	63·24

Durch Auflösen in concentrirter Salzsäure und Versetzen mit Platinchlorid (ebenfalls in concentrirter Salzsäure gelöst) wurde eine schön krystallinische Fällung erhalten, die einen der Formel $(C_5H_3Br_2NO.HCl)_2PtCl_4$ entsprechenden Platingehalt besass.

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1881, pag. 1857.

0·1496 Grm. der auf Thonplatte und nachher bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·0321 Grm. Pt.

	Gefunden in 100 Theilen	Berechnet
Pt	21·46	21·24

Der volle Beweis der Identität unseres Productes mit dem aus Piperidin gewonnen, wurde durch den Nachweis erbracht, dass die aus beiden durch Digestion mit Methyljodid und Kali entstehenden methylirten Verbindungen nicht nur dieselbe Zusammensetzung, sondern auch den gleichen Schmelzpunkt besitzen. Wir sind zur Darstellung des Dibrommethyloxypyridins genau der Vorschrift Hofmann's gefolgt und erhitzten demnach Dibromoxypyridin mit Kali und einem kleinen Überschuss von Methyljodid in Methylalkohol gelöst durch 5 Stunden auf 100°. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde die neue Verbindung gereinigt, sie zeigte einen corr. Schmelzpunkt von 196° und gab bei der Analyse folgende Resultate:

0·3493 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben nach Kopfer verbrannt 0·3448 Grm. CO_2 und 0·0641 Grm. H_2O.

	Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $C_6H_5Br_2NO$
C ...	26·92	26·97
H ..	2·04	1·87

Gelegentlich der Dibromammonchelidonsäure wurde schon weiter oben eines aus ihr durch Abspaltung von Kohlensäure hervorgehenden Körpers $C_5H_3Br_2NO$ Erwähnung gethan. Dieser ist zweifellos identisch mit dem durch Bromirung des Oxypyridins erhaltenen Product gleicher Zusammensetzung.

Verhalten des Oxypyridins gegen Methyljodid. Lässt man, in ähnlicher Weise wie es Hofmann mit dem gebromten Derivat gethan, Oxypyridin selber auf Jodmethyl und Kali einwirken, so erhält man Jodkalium und ein methylirtes Oxypyridin. Zur Reindarstellung desselben kann man es zweckmässig einer Destillation im Vacuum unter Benützung des schon oben gelegentlich der Darstellung von Oxypyridin beschriebenen Apparates unterwerfen. Man erhält dann ein strahlig krystallinisch

erstarrendes Destillat, das sich durch stark hygroskopische Eigenschaften auszeichnet. Seine Zusammensetzung als Methyloxypyridin wurde durch Analyse eines Platindoppelsalzes und durch Überführung in ein Dibromsubstitutionsproduct festgestellt. Das letztere, durch Behandlung mit Bromwasser erhalten, zeigte alle Eigenschaften, insbesondere den gleichen Schmelzpunkt von 196° des früher durch vorangehende Bromirung und nachfolgende Methylirung aus Oxypyridin erhaltenen Körpers $C_6H_5Br_2NO$.

Zur Darstellung des Methyloxypyridins aus Oxypyridin ist es übrigens nicht nöthig, neben Methyljodid auch Kali einwirken zu lassen; es genügt die Anwendung von Methyljodid und darauffolgende Entziehung von Jodwasserstoff. Erhitzt man Oxypyridin mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung durch einige Stunden auf 100°, so theilt sich die Mischung in zwei Schichten, von denen die eine aus einem Jodmethyladditionsproduct, die andere aus Methylalkohol mit etwas Methyläther besteht. Durch Abdampfen, Zerlegung mittelst Silberoxyd und Destillation im Vacuum erhält man wieder jene hygroskopischen Krystalle von Methyloxypyridin, die sich in allen Stücken als identisch mit den oben beschriebenen erweisen.

Die Bildung von Methyloxypyridin bei Abwesenheit eines Alkalis spricht dafür, dass dieser Körper nicht durch Ätherification — wie etwa Anisol aus Phenol — sondern durch Anlagerung von Methyl an Stickstoff entstehe.

Verhalten von Chloracetyl und Essigsäureanhydrid gegen Oxypyridin. Enthält das Oxypyridin eine Hydroxylgruppe, so ist zu erwarten, dass es durch Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat übergeführt wird. Unsere diesbezüglichen Versuche haben ergeben, dass jedenfalls keine glatte Einwirkung erfolgt, doch werden wir erst später über die erhaltenen Producte berichten.

Bemerkenswerth ist, dass Chloracetyl auf Chlorhydrat des Oxypyridins auch bei 100° absolut keine Wirkung übt. Diese Beobachtung spricht gegen die durch Formel II und III ausgedrückte Constitution des Oxypyridins, da auch in letzterem Falle das Chlorhydrat OH enthalten und daher durch Chloracetyl angegriffen werden sollte.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Oxypyridin. Diese erfolgt ziemlich leicht schon beim Erwärmen im geschlossenen Rohre auf 100° Es entsteht dabei Chlorpyridin, von welchem weiter unten die Rede sein wird.

Methyloxypyridin (Methylpyridon).

Wie schon im Vorstehenden erwähnt wurde, kann das methylirte Oxypyridin einerseits aus Methylammonchelidonsäure, die beim Erhitzen die analoge Spaltung wie Ammonsäure erleidet, anderseits aber auch aus Oxypyridin durch Einwirkung von Methyljodid und Kali oder auch bloss Methyljodid und nachfolgende Behandlung mit Silberoxyd dargestellt werden.

Am bequemsten ist die Darstellung aus Methylammonsäure, bei welcher man zuerst allerdings ein etwas bräunliches Product erhält, das man aber ebenso wie das rohe Oxypyridin durch eine Destillation im Vacuum, in der Weise, wie dort beschrieben, leicht farblos bekommen kann. Es ist etwas leichter flüchtig als Oxypyridin. Das reine Methyloxypyridin ist eine strahlig krystallinische Masse, die aus der Luft mit grosser Begierde Wasser anzieht und zerfliesst. Ihr Schmelzpunkt konnte aus diesem Grunde nicht genau bestimmt werden, er liegt aber jedenfalls über 89°. Es scheint mit wenig Wasser ein krystallinisches Hydrat geben zu können, welches unter gewissen Umständen luftbeständig ist, über Schwefelsäure aber zerfliesst und schliesslich, wenn es alles Wasser abgegeben hat, wieder erstarrt. Wegen der stark hygroskopischen Eigenschaften des Methyloxypyridins haben wir auf Analyse desselben verzichtet.

Das Methyloxypyridin reagirt ebenso wie das Oxypyridin neutral oder äusserst schwach alkalisch. Auch sonst verhalten sich beide Körper den meisten Reagentien gegenüber gleich, wie aus der am Schlusse dieser Abhandlung beigegebenen Tabelle, auf die wir hier verweisen, zu ersehen ist.

Methyloxypyridinchloroplatinat ist etwas schwerer in Wasser löslich als das analoge Oxypyridinsalz. Es krystallisirt in grossen Krystallen, die ein Molekül Wasser enthalten, das beim Trocknen über Schwefelsäure entweicht.

Die getrocknete Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei circa 176°.

0·1694 Grm. sorgfältig zwischen Papier abgepresster Substanz verloren über Schwefelsäure 0·0055 Grm., nichts bei weiterem Erhitzen auf 100° und gaben 0·0513 Grm. Pt.

	Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $(C_6H_7NO.HCl)_2PtCl_4+H_2O$
Pt	30·28	30·16
H_2O	3·25	2·79

Herr Hofrath Prof. v. Zepharovich theilte uns über den krystallographischen Charakter des Salzes gütigst folgende Daten mit, aus denen eine gewisse Analogie dieser Doppelverbindung mit der entsprechenden des Oxypyridins hervorgeht.

Krystallsystem: Triklin (asymmetrisch).

Elemente: $a:b:c = 1·2589:1:0·9294$;
$\xi(bc) = 88°\ 21·6'$; $\eta(ac) = 107°\ 6'$; $\zeta(ab) = 89°\ 56·5'$.

Formen: $a(100)\infty \bar{P}\breve{\infty}$; $b(010)\infty \breve{P}\bar{\infty}$; $c(001)\, oP$; $r'(\bar{1}01),\bar{P},\breve{\infty}$; $\rho'(\bar{2}01)2,\bar{P},\breve{\infty}$; $q(011)\breve{P}'\bar{\infty}$; $q'(0\bar{1}1)'\breve{P}\bar{\infty}$; $p(110)\infty P'$; $p'(\bar{1}10)\infty' P$; $o'(\bar{1}11),P$; $o''(\bar{1}\bar{1}1)P,$; $i''(\bar{2}\bar{1}1)2\bar{P},\breve{2}$; $o'''(1\bar{1}1)'P$.

An den sehr kleinen brachydiagonal gestreckten Krystallen herrschen gewöhnlich die Basis, das längsgestellte Makropinakoid und die beiden Brachydomen. Die wichtigsten Winkel sind:

Flächen			Rechnung	Messung	n
ab'	(100·0$\bar{1}$0)	=	—	89° 26'	6
ac	(100·001)		—	72 53·3	7
cb'	(001·0$\bar{1}$0)		—	88 16	6
pa	(110·100)		—	50 37	5
p'a'	($\bar{1}$10·$\bar{1}$00)		49° 56·8'	49 47	2
r'c	($\bar{1}$01·001)		42 0·8	41 55	4
ρ'c	($\bar{2}$01·001)		—	68 8·6	7
qc	(011·001)		42 22·6	42 16	1
o'b	($\bar{1}$11·010)		50 35	50 32	4
o'c	($\bar{1}$11·001)		56 19·2	56 15	1
o''a'	($\bar{1}\bar{1}$1·$\bar{1}$00)		71 48·3	71 48	3
o''b'	($\bar{1}\bar{1}$1·0$\bar{1}$0)		49 9·4	48 59	6
i''a'	($\bar{2}\bar{1}$1·$\bar{1}$00)		48 35	48 28	2
i''b'	($\bar{2}\bar{1}$1·0$\bar{1}$0)		59 15·3	59 10	1
o'''a	(1$\bar{1}$1·100)		51 48·6	51 54	1

Im Vergleiche mit dem Oxypyridinchloroplatinat ergibt sich, dass durch den Eintritt von CH_3 für H die monosymmetrischen

Formen asymmetrisch werden, dass aber ungeachtet der Systemänderung sowohl die Winkel, als auch die Längen der Axen ähnlich seien.

Verhalten des Methyloxypyridins gegen Jodwasserstoffsäure. Wenn das Oxypyridin OH enthält, so sollte sein Methylderivat OCH_3 enthalten; dann sollte aber beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure die Methylgruppe als Methyljodid abspaltbar sein. Der Versuch hat nun gezeigt, dass dies selbst beim Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Säure auf 165° nicht der Fall ist. Das angewandte Methyloxypyridin bleibt dabei völlig unverändert, weder Methyljodid noch Oxypyridin wird dabei auch nur in Spuren gebildet.

Diese Beobachtung steht in voller Übereinstimmung mit der früher erwähnten, dass Methylammonchelidonsäure mit Salzsäure auf 143° erhitzt, kein Methylchlorid abspaltet, und beide Beobachtungen geben starke Argumente dafür ab, dass in den zwei besprochenen Methylverbindungen das Methyl nicht als OCH_3, sondern als NCH_3 enthalten ist. Daraus folgt aber weiter, dass die analogen Wasserstoffverbindungen, nämlich Oxypyridin und Ammonchelidonsäure, keine OH-, sondern NH-Gruppen enthalten.

Einwirkung von Brom auf Methyloxypyridin. Versetzt man eine verdünnte Lösung von Methyloxypyridin mit Bromwasser, so verschwindet die gelbe Färbung des letzteren, während die Flüssigkeit klar bleibt. Arbeitet man dagegen mit concentrirter Lösung, so bewirkt das eingegossene Bromwasser eine gelbbraune Fällung, die sich beim Umschwenken rasch und unter Entfärbung löst. Erst wenn ein Überschuss von Brom zugesetzt ist, bleibt sie bestehen, verschwindet aber auch dann, und zwar unter Bromentwicklung, beim Kochen. Erneuerter Zusatz von Brom zur abgekühlten Flüssigkeit ruft sie wieder hervor. Der zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur persistirende Niederschlag ist wohl ein Perbromid des aus Methyloxypyridin zunächst entstehenden Bromsubstitutionsproductes und zerfällt beim Erwärmen in seine Componenten. Das auch beim Erwärmen beständige Endproduct der Reaction ist Dibrommethyloxypyridin, das man durch Abdampfen, wobei Bromwasserstoff entweicht, und Umkrystallisiren leicht rein gewinnen kann. Es ist weit leichter im Wasser löslich als Dibromoxypyridin und

krystallisirt aus heisser Lösung in Form weisser Nadeln, die bei 196° (corrig.) schmelzen.

Dieser Körper ist mit dem von Hofmann aus Piperidin bereiteten sogenannten Methyläther des Dibromoxypyridins, ferner mit dem von uns aus Dibromoxypyridin durch Jodmethyl und Kali und endlich mit dem durch Erhitzen von Dibrommethylammonsäure (siehe diese) entstehenden Körper identisch; auch ist es gleichgiltig, ob das zu seiner Darstellung verwendete Methyloxypyridin aus Methylammonsäure oder aus Oxypyridin mit Jodmethyl bereitet worden ist.

Eine Analyse dieses Körpers ist bereits gelegentlich der Methylirung des Dibromoxypyridins mitgetheilt worden.

Damit ist auch bewiesen, dass die aus Ammonchelidonsäure, Oxypyridin, Methylammonchelidonsäure und Methyloxypyridin so leicht entstehenden Dibromsubstitutionsproducte in engster Beziehung zu einander stehen, dass sie die beiden Bromatome an analogen Stellen im Moleküle enthalten. Nachdem aber in der Methylammonchelidonsäure das Brom bestimmt nicht in die Methylgruppe eintritt und sonst nur zwei Atome Wasserstoff übrig bleiben, die durch Brom ersetzbar sind, so kann über die Stellung der Bromatome in allen diesen Verbindungen kein Zweifel sein; dieselben müssen sich in der Metastellung zum Stickstoff befinden.

Methyloxypyridin-methyliumverbindungen.

Zur Charakterisirung des Methyloxypyridins als tertiäre Base haben wir sein Verhalten zu Methyljodid untersucht. Erhitzt man trockenes Methyloxypyridin mit überschüssigem Methyljodid einige Zeit auf 100°, so verwandelt es sich in Krystalle, die Jod enthalten und auch nicht mehr hygroskopisch sind. Digerirt man dieselben mit Chlorsilber, und versetzt die jodfreie abfiltrirte Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid, so erhält man beim Eindunsten ein rothes krystallinisches Doppelsalz, welches etwas schwerer in Wasser löslich ist als Methyloxypyridin-chloroplatinat. Seiner Zusammensetzung nach ist es als Platinchloridverbindung eines Methyloxypyridin-methyliumchlorids aufzufassen.

A. 0·2339 Grm. der bei 100° getrockneten Krystalle gaben 0·0696 Grm. Pt·

B. 0·5094 Grm. der durch neuerliches Umkrystallisiren und Abpressen zwischen Papier erhaltenen Krystalle gaben beim Stehen über

Schwefelsäure 0·5090 Grm., beim Trocknen bei 100° 0·5087 Grm. trockener Substanz und diese lieferten nach Kopfer verbrannt: 0·4725 Grm. CO_2, 0·1424 Grm. H_2O und 0·1515 Grm. Platin.

	Gefunden in 100 Theilen		Berechnet für $(C_5H_4CH_3NO.CH_3Cl)_2\,PtCl_4$
	A.	*B.*	
Pt.	29·76	29·78	29·71
C.	—	25·33	25·62
H.	—	3·12	3·06

Herr Prof. Hofrath v. Zepharovich hatte die Güte, auch die Bestimmung der krystallographischen Daten dieses Salzes vorzunehmen und theilt uns darüber Folgendes mit:

Krystallsystem Monoklin:

Elemente: $a:b:c = 0·6997 \quad 1:0·4203$

$\eta\,(ac) = 81°\ 37'$

Formen: $a\,(100)\infty P\infty\,.\,b\,(010)\infty P\infty\,.\,p\,(110)\infty P\,.\,q\,(021)\,2P\infty$

$o\,(111) - P \quad .\,o'(\bar{1}11)\,P.$

Gelblich rothe gut spiegelnde Kryställchen, deren Formen sehr dünne und schmale, vertical gestreckte Täfelchen sind. Das Klinopinakoid ist immer gewölbt u. zw. stark im Sinne der *a*-, schwach im Sinne der *c*-Axe; in der ersteren Wölbung liessen sich steile Klinodomen bestimmen, deren Indices einer arithmetischen Reihe angehören.

Flächen		Rechnung		Messung		Z
pa	(110 : 100)	—	—	34°	41·5′	15
qa	(021 : 100)	—	—	83	34	8
qq	(021 : 0$\bar{2}$1)	—	—	79	29·8	10
qp	(021 : 110)	62°	51	62	57	3
oa	(111 : 100)	55	10·7	55	12	4
oq	(111 : 021)	32	32·2	32	30	3
	($\bar{1}$11 : $\bar{1}$00)	67	1·5	67	3	2
o′q	($\bar{1}$11 : 021)	33	54·2	33	49	2

Auf (010) sind die Auslöschungen gegen die verticalen Kanten unter 30° 25′ und 59° 35′ geneigt.

(Krystallogr. Beziehungen zu den anderen Pyridinverbindungen nicht vorhanden.)

Behandelt man das direct erhaltene Jodid der Ammoniumbase mit Wasser und Silberoxyd, so erhält man nicht, wie man hätte erwarten können, die freie Ammoniumbase, sondern wieder Methyloxypyridin mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften. Zu völliger Identificirung haben wir aus letzterem einerseits durch Behandlung mit Bromwasser das bei 196° schmelzende Dibromderivat, anderseits durch Platinchlorid das Platindoppelsalz dargestellt.

0·2017 Grm. des zwischen Papier gepressten Platindoppelsalzes verloren bei 100°: 0·0060 Grm. H_2O. d. i. 2·97%. Die Rechnung ergibt für 1 Mol. Krystallwasser der Verbindung $(C_6H_7NO.HCl)_2\ PtCl_4+H_2O$, 2·79%.

0·2784 Grm. der bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0·0867 Grm. Pt.

	Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $(C_6H_7NO.HCl)_2\ PtCl_4$
Pt.	31·14	31·03

Bei der Digestion des Jodids mit Silberoxyd muss also die neu eingetretene Methylgruppe wieder abgespalten worden sein, und zwar am wahrscheinlichsten in Form von Methylalkohol.

Es ist uns geglückt auch diesen letzteren, trotz Arbeitens in kleinem Massstabe, mit Sicherheit nachzuweisen. Zu dem Ende destillirten wir 1·5 Grm. des reinen Jodmethyl-Additionsproductes mit Wasser und Silberoxyd und sättigten die flüchtigsten Antheile mit Jodwasserstoffgas. Schon bei einigem Stehen konnte die Abscheidung eines sehr schweren Öles bemerkt werden, das, für sich erhitzt, schon unter 50° siedete, also zweifellos aus Methyljodid bestand.

Das Methyloxypyridin-methyliumjodid unterscheidet sich noch in anderer Weise von den quaternären Ammoniumjodiden der Alkoholradicale, insofern es nicht wie letztere der Einwirkung von Kalilauge widersteht, sondern in Jodkalium, Methyloxypyridin und Methylalkohol zerfällt. Erhitzt man es im trockenen Zustande auf etwa 150°, so erleidet es ebenfalls eine Zersetzung, und zwar in Methyloxypyridin und abdestillirendes Methyljodid.

Chlorpyridin.

Wir haben schon beim Oxypyridin erwähnt, dass es mit Phosphortrichlorid erhitzt Chlorpyridin liefert, eine Reaction, die mit der Auffassung jenes Körpers als Hydroxylpyridin (Formel II) im besten Einklange steht, aber sehr einfach auch aus Formel III und ohne Schwierigkeit auch aus Formel I erklärt werden kann, indem man etwa die Bildung eines Zwischenproductes annimmt, das leicht HCl abspaltet:

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{ccc} CH & = & CH \\ | & & | \\ NH & & CO \\ | & & | \\ CH & = & CH \end{array}
&
\begin{array}{ccc} CH & = & CH \\ | & & | \\ NH & & CCl_2 \\ | & & | \\ CH & = & CH \end{array}
&
\begin{array}{ccc} CH & = & CH \\ | & & | \\ N & - & CCl \\ | & & | \\ CH & = & CH \end{array}
\\
\text{Oxypyridin (I)} & & \text{Chlorpyridin}
\end{array}
$$

Zur Darstellung von Chlorpyridin haben wir wasserfreies Oxypyridin mit überschüssigem Phosphortrichlorid in zugeschmolzenen Röhren durch 12—24^h auf etwa 150° erhitzt. (Die Reaction findet übrigens auch, wenn gleich langsamer, schon bei 100° statt.) Das Oxypyridin verwandelt sich dabei in eine braune halbfeste Masse, die mit einzelnen weissen Krystallen vermengt ist. Sie wurde, nach Abgiessen des überstehenden Phosphorchlorids, in Wasser gelöst, mit Baryt alkalisch gemacht und destillirt, und so ein schweres Öl, Chlorpyridin, gewonnen, das in Überschuss von Wasser löslich ist. Das mit übergegangene Wasser enthält noch reichlich Chlorpyridin, das durch wiederholte Destillationen gewonnen werden kann.

Gelegentlich der Darstellung aus rohem nicht gereinigtem Oxypyridin wurden im wässerigen Destillate ausser dem schweren Öl Spuren von Krystallnadeln beobachtet, die in Äther, auch in Salzsäure löslich, dagegen in Wasser fast unlöslich sind.

Im alkalischen Destillationsrückstand findet sich neben etwas Oxypyridin ein eigenthümlicher Barium, Phosphor und organische Substanz enthaltender Körper, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Das Chlorpyridin erleidet sehr leicht unter mannigfachen Umständen eine eigenthümliche Umwandlung, von der wir vorläufig noch nicht mit Bestimmtheit angeben können, an welche Ursachen sie geknüpft ist. Als wir das rohe feuchte Chlorpyridin,

dessen Darstellung wir oben beschrieben haben, zu destilliren versuchten, hörten wir kurz nach Beginn der Destillation ein Prasseln in der Flüssigkeit, in der zugleich rothe Schlieren auftraten; die Flüssigkeit verblieb auch nach Entfernung des Brenners in lebhaftem Kochen und erstarrte schliesslich zu einer bräunlichen, festen, krystallinischen Masse. Auch das zugleich erhaltene flüssige Destillat war gefärbt, nahm allmälig eine dunklere Färbung an, und gestand endlich zu einer krystallinischen Masse desselben Aussehens, wie der Destillationsrückstand. Dieser erwies sich in Wasser löslich, und bemerkenswerther Weise entfärbte sich die Lösung allmälig von selbst.

Das Umsetzungsproduct, das so aus dem Chlorpyridin hervorgeht, enthält chlorwasserstoffsaures Oxypyridin und das Chlorid einer neuen Base, deren Studium wir uns vorläufig vorbehalten.

Auch schon beim Aufbewahren des Chlorpyridins (bei gewöhnlicher Temperatur) trat manchmal, doch nicht immer, dieselbe Umwandlung ein, ebenso unter dem Einfluss von Chlorcalcium, mit dem wir das Öl zu trocknen suchten.

Das Chlorpyridin, mittelst frischgeschmolzenen Kalis getrocknet, siedet bei 147—148°; die Destillation vollzog sich sehr gut, doch erlitt der geringe Rückstand sogleich, das Destillat im Verlaufe einiger Tage die erwähnte Umwandlung.

Die Übereinstimmung des Siedepunktes legt den Gedanken nahe, dass dies Chlorpyridin mit dem von Ciamician und Dennstädt[1] aus Pyrrol dargestellten identisch sein könnte; indessen stimmen die Eigenschaften, die die genannten Autoren angeben, nicht ganz mit den an unserem Präparat beobachteten überein, daher wir die Frage nach der Identität noch unentschieden lassen möchten.

Chlorpyridin löst sich erheblich in Wasser, ohne diesem eine alkalische Reaction zu ertheilen und besitzt einen dem des Pyridin sehr ähnlichen (nur etwas angenehmeren) Geruch.

Gegen Brom in wässeriger Lösung verhält es sich ganz wie Pyridin, damit ein Additions- und kein Substitutionsproduct

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1881, pag. 1153.

bildend. Einige seiner sonstigen Reactionen, die alle denen des Pyridins gleichen, sind weiter hinten in einer Tabelle zusammengestellt.

Chlorpyridinchloroplatinat fällt beim Zusammenbringen einer nicht gar zu verdünnten Lösung von Chlorpyridin mit Salzsäure und Platinchlorid als rothgelber krystallinischer, Niederschlag aus. Es ist, wie folgende Bestimmungen zeigen, wasserfrei und der Formel $(C_5H_4ClN.HCl)_2\ PtCl_4$ entsprechend zusammengesetzt.

A. 0·4195 Grm. der zwischen Papier abgepressten Substanz verloren nichts über H_2SO_4 und gaben nach Kopfer verbrannt 0·0629 Grm. H_2O, 0·2901 Grm. CO_2 und 0·1270 Grm. Pt.

B. 0·1656 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·0508 Grm. Pt. 0·2738 Grm. Substanz gaben 0·0833 Grm. Pt.

	Gefunden in 100 Theilen			Berechnet für $(C_5H_4ClN.HCl)_2\ PtCl_4$
	A.	*B.*	*C.*	
C	18·86	—	—	18·85
H	1·67	—	—	1·57
Pt	30·27	30·68	30·42	30·60

Herr Hofrath Prof. v. Zepharovich hatte die Freundlichkeit, auch dieses Salz krystallographisch zu untersuchen und fand folgende Daten:

Krystallsystem Monoklin.

Elemente: $a:b:c = 1\cdot0384:1:1\cdot2537$,
$\eta\,(ac) = 72°\ 42'$

Formen: $b(010)\infty P\infty\,.\,c(001)\,oP\,.\,\rho(507)-{}^5/_7P\infty\,.\,r(101)-P\infty$ $s'(\bar{5}09)\,{}^5/_9P\infty\,.\,\sigma'(\bar{5}08)\,{}^5/_8P\infty\,.\,q(035)\,{}^3/_5P\infty\,.\,p(110)\,\infty P$ $o(111)-P\,.\,\omega'(\bar{3}35)\,{}^3/_5P\,.\,\eta'(\bar{7}75)\,{}^7/_5P.$

Gelblichrothe Kryställchen von zweifachem Habitus (*a*) sechs- oder achtseitige quer verlängerte flächenreiche Täfelchen mit vorwaltendem *c*, (*b*) niedere nur von *c* und *p* begrenzte Säulchen, an denen genaue Messungen möglich waren, während an den ersteren Formen *c* sowie die Orthodomen gewölbt erscheinen.

Flächen	Rechnung	Messung	Z
pc (110 : 001)	— —	77° 48·5′	19
pp (110 : 1$\bar{1}$0)	— —	90 29·75	10
qc (035 : 001)	— —	54 19	19
ρc (507 : 001)	33° 14	33 46	4
(101 : 001)	40 18	40 18	3
($\bar{5}$09 : 001)	38 39·5	38 7	2
($\bar{5}$08 : 001)	42 53·5	43 12	1
oc (111 : 001)	50 43·3	50 43·5	5
ω′c ($\bar{3}$35 : 001)	51 48	51 54	2
η′c ($\bar{7}$75 : 001)	77 56	77 20	1

Die Ebene der optischen Axen liegt normal-symmetrisch; die Bissectrix der sehr weit geöffneten Axen (circa 104°) ist von der Normale auf (001) unter circa 3° nach vorne (gegen 101) hin geneigt.

Das von Ciamician und Dennstädt dargestellte Chlorpyridinchloroplatinat[1] enthält ein Molekül Krystallwasser, während das vorliegende wasserfrei ist. Im Gegensatz zu der gewöhnlich sehr differenten Gestaltung wasserfreier und wasserhältiger sonst gleicher Verbindungen, bemerkt man in diesem Falle beim Vergleich mit den von la Valle angegebenen krystallographischen Daten eine Ähnlichkeit der Formen, indem bei gleichem Krystallsystem die Elemente besonders *c* und *η* und dem entsprechend auch die Flächenneigungen ähnlich sind:

		a *b* *c*	*η*
Doppelsalz aus Chelidonsäure bereitet wasserfrei	monokl.	1·038 : 1 : 1·254	107° 18′ (Z.)
Doppelsalz aus Pyrrol bereitet 1 Mol. H_2O enthaltend		1·197 : 1 : 1·172	109° 48 (V.)

Die Identität beider Chlorpyridine supponirt, wäre demnach bei diesen complicirten Verbindungen die durch den geringen Wassergehalt bedingte Differenz in der Zusammensetzung gegenüber der überwiegenden Wirkung der übrigen Bestandtheile nur wenig zur Geltung gekommen.

[1] Jahresbericht für Chemie 1881, pag. 421.

Krystallographische Beziehungen zwischen diesen Salzen und dem Pyridinchloroplatinat lassen sich nicht auffinden.

Das Chlor des Chlorpyridins wird nicht leicht angegriffen. Mit Barytwasser im zugeschmolzenen Rohre auf 90° durch sieben Stunden erhitzt, bleibt Chlorpyridin unverändert; ebenso widersteht es der Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder Eisen und Essigsäure. Leicht dagegen wird es durch Natriummethylat bei 100° oder durch Jodwasserstoff angegriffen.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure. Bringt man Chlorpyridin in wässerige Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·8 so scheiden sich hübsche Krystalle des Jodhydrates ab, die bei nachfolgender Sättigung mit Jodwasserstoffgas sich wieder auflösen. Wir erhitzten diese Lösung durch 18 Stunden in geschlossenem Rohre auf 145° wonach sich beim Erkalten wieder, aber diesmal schwarzgefärbte, Krystalle abschieden. Der Rohrinhalt wurde hierauf mit schwefliger Säure dann mit Kalilauge versetzt und destillirt. Dabei ging mit den Wasserdämpfen ein weisser fester Körper über, von welchem durch wiederholte Destillationen des mitdestillirten Wassers noch mehr gewonnen werden konnte. Nach Abfiltriren und Trocknen präsentirte er sich in Form weisser krystallinischer Körner von sehr schwachem etwas an Chlorpyridin erinnernden Geruch. Er schmilzt unter Zersetzung (Schwarzfärbung) bei gegen 100° und enthält reichlich Jod. In verdünnter Salzsäure löst er sich und gibt dann mit Platinchlorid eine sehr schwer lösliche gelbe Fällung, welche nach einer damit ausgeführten Platin-Bestimmung der Zusammensetzung $(C_5H_4JN.HCl)_2PtCl_4$ entspricht.

0·2944 Gramm der zwischen Papier gepressten Substanz verloren 0·0009 Gramm über H_2SO_4 dann nichts mehr bei 100° und gaben 0·0700 Gramm Pt·

	Gefunden in 100 Theilen der trockenen Substanz	Berechnet für $(C_5H_4JN.HCl)_2PtCl_4$
Pt.	23·85	23·77

Der durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chlorpyridin hervorgehende feste Körper ist daher Jodpyridin, entstanden nach der Gleichung

$$C_5H_4ClN + JH = C_5H_4JN + ClH.$$

(Auch die bei der Reaction gebildete Chlorwasserstoffsäure wurde qualitativ nachgewiesen.)

Behandelt man Chlorpyridin bei höherer Temperatur — etwa bei 180°—190° durch 20 Stunden — mit conc. Jodwasserstoffsäure, so wird nicht nur das Chlor durch Jod, sondern auch dieses durch Wasserstoff ersetzt und Pyridin gebildet. Dieses findet sich im Reactionsproducte als Perjodid und kann durch Behandlung mit schwefliger Säure und Kalilauge leicht isolirt werden. Es entsteht frei von jeder Beimengung wie die Analysen folgender durch fractionirte Fällung erhaltener Platindoppelsalze erweisen.

A. 0·2619 Gramm der getrockneten ersten Fraction lieferten 0·0899 Gramm Pt.

B. 0·2363 Gramm der vierten und letzten Fraction lieferten 0·0812 Gramm Pt.

	Gefunden in 100 Theilen		Berechnet für $(C_5H_5N.HCl)_2\,PtCl_4$
	A.	B.	
Pt	34·32	34·36	34·31

Der corrigirte Schmelzpunkt dieses Pyridinchloroplatinates wurde bei 228—229° gefunden.

Die von Hofrath v. Zepharovich ausgeführte Krystallmessung ergab vollständige Übereinstimmung mit den über Pyridinchloroplatinat von Březina [1] vorliegenden Angaben.

Diese Reduction zu Pyridin durch Jodwasserstoff gewinnt an Interesse, weil sie die nahe Beziehung des beschriebenen Chlorpyridins und somit auch des Oxypyridins und der Ammonchelidonsäure zum Pyridin in noch anderer Weise zeigt, als dies früher durch Reduction mittelst Zinkstaub geschehen ist.

Methoxylpyridin.

Behandelt man Chlorpyridin mit einer Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol bei 100°, so entsteht Chlornatrium und eine neue Base $C_5H_4(OCH_3)N$ — Methoxylpyridin — die mit dem früher beschriebenen Methyloxypyridin isomer ist. Dass die Umsetzung eine vollständige ist, zeigt folgende Bestimmung:

[1] Sitzgb. d. Wiener Akad. 86, p. 945, oder Monatsh. f. Chem. (1882) p. 779.

Circa 0·38 Gramm Chlorpyridin wurden mit Methylalkohol und Natriummethylat durch 36 Stunden auf 100° erhitzt und aus dem Reactionsprodukte, nachdem alles Flüchtige unter Zusatz von Wasser abdestillirt worden war, durch Fällung 0·5028 Gramm AgCl erhalten. Aus der angewandten Menge Chlorpyridin berechnen sich, wenn alles Chlor als AgCl erhalten wird, 0·48 Gramm AgCl.

Das Methoxylpyridin kann rein leicht in folgender Weise gewonnen werden. Das Reactionsproduct von Natriummethylat und Chlorpyridin wird mit Wasser destillirt bis kein alkalisch reagirendes Destillat übergeht. Die vereinigten Destillate mit Salzsäure abgedampft, geben ein krystallinisches Chlorhydrat, welches in concentrirter Lösung mit Ätzkali zerlegt, die freie Base als auf schwimmende Schicht abscheidet. Diese wird mit festem Kali getrocknet und dann destillirt, wobei die reine Verbindung völlig constant zwischen 190·5° und 191° (corrigirt) bei auf 0° red. Bar. 738·3mm übergeht, und etwas eines sehr hoch siedenden Körpers zurück bleibt.

Methoxylpyridin ist in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar, reagirt stark alkalisch und besitzt einen dem des Pyridins frappant ähnlichen Geruch. Seine Zusammensetzung wurde durch eine vollständige Analyse seines

Chloroplatinates ermittelt. Dieses ist in Wasser viel schwerer löslich als das isomere aus Methyloxypyridin erhaltene. Es enthält kein Krystallwasser.

A. 0.5340 Gramm über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Kopfer verbrannt 0·1230 Gramm H_2O, 0·4495 Gramm CO_2 und 0·1668 Gramm Pt.

B. 0·2714 Gramm mit Kalk geglüht etc. gaben 0·3739 Gramm AgCl.

C. 0·1840 Gramm bei 100° getrocknetes Salz gaben 0·0572 Gramm Pt.

	Gefunden in 100 Theilen			Berechnet für $(C_5H_4(OCH_3)NHCl)_2PtCl_4$
	A.	B.	C.	
C....	22·96	—	—	22·94
H....	2·56	—	—	2·55
Pt ...	31·24	—	31·09	31·03
Cl....	—	34·07	—	33·90

Einwirkung der Wärme auf Methoxylpyridin. Bei der Darstellung des Methoxylpyridins wurde erwähnt, dass bei

seiner Destillation etwas eines sehr schwer flüchtigen Rückstandes erhalten wurde. Es ist dies nichts anderes als isomeres Methyloxypyridin, das unter dem Einflusse der Wärme aus Methoxylpyridin während des Destillirens gebildet worden ist. Vollständig gelingt diese Umwandlung, wenn man Methoxylpyridin in geschlossenen Gefässen einige Zeit über seinen Siedepunkt — etwa auf 220° — erhitzt. Es verliert dadurch seine Dünnflüssigkeit und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Das entstandene Methyloxypyridin wurde durch seine physikalischen Eigenschaften, sowie durch Überführung einerseits in ein leicht lösliches Chloroplatinat, anderseits in das schon oft erwähnte Dibromsubstitutionsproduct identificirt.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Methoxylpyridin. Wir erhitzten 1·5 Gramm der reinen Base mit 9 Gramm Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·8 durch im Ganzen 48 Stunden auf 100°, wobei sich allmählig ein schweres Öl abschied. Dieses wurde schliesslich von der Säurelösung getrennt und erwies sich als Methyljodid, das durch seinen Geruch sein hohes specifisches Gewicht und seine Leichtflüchtigkeit als solches erkannt wurde. Die Jodwasserstoffsäure-Lösung wurde in flachen Schalen abgedampft, der braune krystallinische Rückstand mit Silber und Silberoxyd geschüttelt, filtrirt und wieder abgedampft und so weisse in Wasser leicht lösliche Krystalle erhalten, die sich durch alle ihre Eigenschaften und Reactionen, sowie durch ihren bei 148° liegenden Schmelzpunkt als Oxypyridin zu erkennen gaben.

Man hätte erwarten können, dass hier ein isomeres Oxypyridin (Hydroxylpyridin) sich bilden würde, das zu dem alten Oxypyridin (aus Ammonchelidonsäure) in demselben Verhältniss stünde, wie das beschriebene Methoxylpyridin zu dem isomeren Methyloxypyridin (aus Methylammonchelidonsäure). Dass dies nicht geschieht, dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, dass das Hydroxylpyridin sich noch leichter in das isomere umsetzt, als es, wie wir eben gezeigt haben, beim Methoxylpyridin der Fall ist.

Vergleicht man das Methoxylpyridin in seinen Eigenschaften mit dem isomeren, so kann man nicht im Zweifel sein, dass das

erstere in seiner Constitution dem Pyridin bedeutend näher steht als das letztere und dass es als Pyridin aufzufassen ist, in welchem H (und zwar mit Rücksicht auf die Constitution der Chelidonsäure, der Ammonchelidonsäure und des Chlorpyridins, das H eines vom N auf jeder Seite durch 2C getrennten CH) durch OCH_3 ersetzt ist.

In der That besitzt das Methoxylpyridin einen pyridinähnlichen Geruch, reagirt alkalisch (das isomere ist geruchlos und reagirt äusserst schwach alkalisch), siedet bei 190° (das isomere über 200° im Vacuum), liefert gleich dem Pyridin und Chlorpyridin ein schwer lösliches Chloroplatinat (das isomere liefert ein leicht lösliches), gibt mit Brom zunächst ein Additions- und kein Substitutionsproduct (das isomere gibt fast sogleich ein Substitutionsproduct), spaltet mit Jodwasserstoff bei 100° Methyl als Jodmethyl ab, wie man es von einem Methyläther erwarten darf (das isomere spaltet mit Jodwasserstoff selbst bei 165° kein Jodmethyl ab).

Nach alledem ist es wohl gestattet, die Isomerie der beiden hier verglichenen Verbindungen durch die folgenden Formeln auszudrücken

```
CH = CH                    CH = CH
|    |                     |    |
N  — COCH3          CH3 .N      CO
|    |                     |    |
CH = CH                    CH = CH
Methoxylpyridin          Methyloxypyridin
                         (Methylpyridon),
```

welche nicht nur die Verschiedenheit aufklären, sondern auch einen guten Ausdruck für alle bisher beobachteten chemischen Beziehungen dieser Körper abgeben.

Die Thatsache, dass das Methoxylpyridin sich leicht (durch blosses Erhitzen) in die isomere Verbindung umwandelt, während die umgekehrte Reaction nicht beobachtet worden ist, dürfte wohl so zu erklären sein, dass der Stickstoff ein grösseres Bestreben hat, sich mit einem durch Wasserstoff gesättigten Kohlenstoffatome (Methyl) als mit einem theilweise durch Sauerstoff gesättigten C zu verbinden, während anderseits das im Methoxylpyridin an OCH_3 und an N gebundene C seine Stickstoffbindung gern gegen eine zweite Sauerstoffbindung eintauscht.

Nachdem festgestellt ist, dass das Methyloxypyridin keine OCH_3, sondern eine NCH_3gruppe enthält, so ergibt sich mit zwingender Nothwendigkeit der Schluss, dass das Oxypyridin, welches in seiner Entstehungsweise wie in allen seinen Eigenschaften dem Methyloxypyridin ausnehmend gleicht, keine OH-, sondern eine NH-gruppe enthält, und die gleiche Folgerung darf (wenn auch mit einer etwas geringeren Sicherheit) für Ammon- und Methylammonchelidonsäure gezogen werden, so dass man zu folgenden Formeln gelangt, denen wir noch die Formel der Dibrommethylammonchelidonsäure anschliessen:

Oxypyridin.	Ammonchelidonsäure	Methylammonchelidonsäure.	Dibrommethylammonchelidonsäure.
	COOH	COOH	COOH
	|	|	|
CH = CH	C = CH	C = CH	C = CBr
| |	| |	| |	| |
NH CO	NH CO	CH_3N CO	CH_3N CO
| |	| |	| |	| |
CH = CH	C = CH	C = CH	C = CBr.
	|	|	|
	COOH	COOH	COOH

Die früher erwähnte Formel III für Oxypyridin, welche gleichfalls NH enthält, ist insofern weniger wahrscheinlich als das Chlorhydrat eines derartigen Oxypyridins voraussetzlich OH enthalten und daher mit Chloracetyl ein Acetoxypyridin liefern würde, was factisch nicht beobachtet worden ist.

Seit unserer ersten Veröffentlichung über Oxypyridin aus Ammonchelidonsäure hat Ost[1] denselben Körper aus einer Oxypikolinsäure erhalten, die durch Einwirkung von Ammoniak aus Komansäure dargestellt worden war, und meint in dieser Entstehungsweise ein Argument für die Annahme einer Hydroxylgruppe im Oxypyridin gefunden zu haben. Wir glauben jedoch, dass dies Argument nicht im Stande ist den oben geführten Nachweis, dass das Oxypyridin keine OH-Gruppe, sondern vielmehr eine NH-Gruppe enthält, zu entkräften, denn selbst, wenn man ein OH in der Oxypicolinsäure annehmen wollte, was keineswegs über jeden Zweifel erhaben ist, so darf man es doch nicht nur für möglich, sondern selbst für wahrscheinlich halten, dass bei der Zerlegung dieser Säure durch Erhitzen statt eines Hydroxyl-

[1] Journal für praktische Chemie 29, pag. 64.

	Oxypyridin	Methyloxypiridin	Methoxylpyridin	Chlorpyridin	Pyridin
kt	über 350°	höher als 200° im Vacuum	190·5°—191°	148°	117°
	keine Einwirkung	keine Einwirkung	Oxypyridin + Methyljodid	bei 145° Jodpyridin; bei 200° Pyridin	—
ser nicht im ıss zugesetzt	Entfärbung (auch wenn HCl zugegen); alsbald ein krystallinischer Niederschlag von Disubstitutionsproduct	Rasch verschwindend. Niederschlag, Entfärbung (auch wenn HCl zugegen) beim Abdampfen Krystalle des bei 196° schmelzenden Disubstitutionsproductes	Niederschlag, der anfangs verschwindet später gelb ausfällt; Additionsproduct das beim Kochen oder durch HCl, (unter Gelbfärbung) zerlegt wird	weisser Niederschlag: Additionsproduct; das durch HCl (unter Gelbfärbung) oder beim Kochen zerlegt wird	Niederschlag, der anfangs verschwindet auf mehr Bromzusatz aber wieder gelb ausfällt: Additionsproduct, das durch HCl (unter Gelbfärbung) oder beim Kochen zerlegt wird
dkalium ge-	nichts; auf Zusatz von Soda oder wenig KOH weisser krystallinischer Niederschlag (Substitutionsproduct) auf Zusatz von HCl schwarzer öliger Niederschlag (Perjodid)	nichts; auf Zusatz von Soda wieder verschwindender dunkl. Niederschlag; auf Zusatz von HCl öliger schwarzer Niederschlag	erst gelber, dann schwarzer Niederschlag (Perjodid)	gelber krystallinischer Niederschlag (Perjodid)	erst nichts, dann gelber dann jodgrauer Niederschlag (Perjodid)
lorid	sehr leicht lösl. Krystalle	leicht lösliche Krystalle	schwer lösliche Krystalle	ziemlich schwer lösliche Krystalle	ziemlich schwer lösliche Krystalle
›rid	sehr leicht lösl. Krystalle	leicht lösliche Krystalle	schwer lösliche Krystalle	gelber schwer löslicher Niederschlag	gelber Niederschlag schwer löslich
lberchlorid	nur in concentrirter Lösung weisser krystallinischer Niederschlag	weisser Niederschlag, leicht löslich in Wasser	weisser Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser	weisser Niederschlag sehr schwer löslich in Wasser	weisser Niederschlag sehr schwer löslich in Wasser
·ksilber in lium gelöst	nichts	nichts	weisse ölige Fällung, die bald krystallinisch erstarrt und beim Kochen sich theils löst, theils schmilzt	weisser krystallin. Niederschlag der beim Kochen sich theils löst, theils schmilzt	starker weisser Niederschlag, in der Hitze löslich
ulfat	sehr geringer Niederschlag	sehr geringer Niederschlag	blauer Niederschlag, im Überschuss der Base sich tiefblau lösend	blaue Färbung	blauer Niederschlag im Überschuss der Base tiefblau sich lösend

pyridins (von dem man, nach unserer obigen Darlegung andere Eigenschaften erwarten darf) vielmehr die isomere Verbindung, welche NH enthält, resultirt.

Herr Ost hat es bei dieser Gelegenheit für gut befunden, sein lebhaftes Missfallen über die von uns aufgestellte Formel für Chelidonsäure auszusprechen, die er für werthlos erklärt. Da er jedoch keine einzige Thatsache anführt, welche mit der durch diese Formel ausgedrückten Vorstellung von der Constitution der Chelidonsäure im Widerspruche steht, und ebenso wenig eine neue umfassendere, oder mit den Thatsachen besser übereinstimmende Formel aufstellt, so darf er uns, bei aller Achtung, die wir seinen verdienstvollen Arbeiten entgegenbringen, nicht übel nehmen, wenn wir trotz der Äusserung seines Missfallens noch vorläufig an unserer Vorstellung festhalten. Wir werden dieselbe gern fallen lassen und durch eine andere ersetzen, sobald wir neue Thatsachen kennen lernen, die uns dazu führen, und wir sind weit entfernt das für unmöglich zu halten. Die herablassende Belehrung aber, die uns Herr Ost über Sinn und Bedeutung rationeller Formeln zu Theil werden lässt, gibt uns dazu keinen Anlass.

Man kennt gegenwärtig noch zwei isomere Oxypyridine, die von Koenigs und Koerner[1], ferner von Fischer und Renouf[2] bald nach unserem Oxypyridin entdeckt worden sind. Es wird interessant sein festzustellen, ob diese Körper, wahre Hydroxylpyridine sind, oder ob sie, gleich dem unseren, eine CO- und NH-Gruppe enthalten, wie denn ähnliche Fragen noch in vielen anderen Fällen auftauchen dürften. Zur Erleichterung der Beurtheilung kann die folgende Tabelle von Nutzen sein, in der wir eine Anzahl leicht ausführbarer Reactionen zusammengestellt haben und in der die Verschiedenheit des chemischen Verhaltens der Pyridone (Oxypyridin und Methyloxypyridin) von den eigentlichen Pyridinen (Chlorpyridin und Methoxylpyridin neben Pyridin) in prägnanterWeise sich offenbart. (S. Tabelle.)

Schliesslich möchten wir uns noch eine Bemerkung über die Constitution des Pyridins erlauben. Wir haben bereits in unserer

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XVI, 2160.
Ebendaselbst XVII, 763.

vorläufigen Mittheilung angedeutet, dass die Beziehung des Pyridins zu den stickstoffhaltigen Derivaten der Chelidonsäure die Vermuthung nahe legt, der Stickstoff des Pyridins sei mit seinen drei Valenzen an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Wir sind auch heute noch dieser Meinung; denn, wenn wir auch gegenwärtig in der Ammonchelidonsäure und im Oxypyridin eine derartige Bindung des Stickstoffes für minder wahrscheinlich halten, als das Vorhandensein einer NH-Gruppe, so stellen wir uns doch zwischen den in der einen, und den in der anderen Weise constituirten Körpern eine sehr nahe Beziehung und einen leichten Übergang vor. Auch ist es nicht leicht, sich von der Constitution des durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Oxypyridin entstehenden Chlorpyridins eine andere Vorstellung zu machen, als dass der Stickstoff darin an drei Kohlenstoffatome (2, 4, 6) gebunden ist. Das Chlorpyridin aber wird nicht nur durch Jodwasserstoff zu Pyridin reducirt, sondern gleicht auch ebenso, wie das glatt daraus hervorgehende Methoxylpyridin, dem Pyridin in so hohem Masse, dass man gezwungen ist, letzterem Körper eine analoge Constitution beizulegen.

Wenn diese Vorstellung auch von der gewöhnlich angenommenen abweicht, in der Weise wie die Formeln zeigen

```
        H                      H
        C                      C
      /   \\                 /  |  \
   HC       CH            HC    |    CH
   ||       |             ||    |    ||
   HC       CH            HC    |    CH
      \   //                 \  |  /
        N                      N
```

Alte Pyridinformel — Neue Formel

so scheinen uns doch die sonst bekannten Thatsachen mit der hier vorgeschlagenen Formel nicht im Widerspruch zu stehen, und sind unabhängig von uns auch andere Forscher wie Ciamician und Dennstaedt[1], Riedel[2], Bernthsen und Bender[3], Hantzsch[4] wenigstens vermuthungsweise zu derselben Formel gelangt.

---

1 Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 14 pag. 1161.

Ebendaselbst 16, pag. 1612.

3 Ebendaselbst 16, pag. 1808.

4 Ebendaselbst 17. pag. 1521.

ANHANG.

In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung über Chelidonsäure (Monatsh. f. Ch. V, p. 367) hat Lerch Vorwürfe gegen mich gerichtet, als ob ich confidentielle Mittheilungen, die er mir in früherer Zeit gemacht habe, missbraucht hätte. Zur Richtigstellung mögen die folgenden Bemerkungen dienen.

Herr Prof. Lerch hat mir vor etwa zwölf Jahren, in der Zeit meines Aufenthaltes in Prag von Versuchen über Chelidonsäure gesprochen, mit denen er damals beschäftigt war und die, soweit ich davon Kenntniss erhielt, wenig vorgeschritten waren. Seitdem ich im März 1875 Prag verliess, bin ich mit ihm weder in mündlichem, noch schriftlichem Verkehr mehr gestanden, und da keine Publication von ihm erfolgte, so glaubte ich einen lang schon gehegten Plan, über Chelidonsäure zu arbeiten, zu dem ich durch meine Jodoformreaction geführt worden war und den ich nur aus Rücksicht für Lerch in Folge seiner damaligen Mittheilung bei Seite geschoben hatte, endlich ausführen zu dürfen. So gern ich die Rücksicht übe, einem Chemiker, der über einen Gegenstand arbeitet, ein Paar Jahre Zeit für ungestörte Ausführung zu lassen, so kann ich es doch nicht für zulässig erachten, dass Jemand, ohne zu publiciren, bloss mit der Erklärung, dass er darüber arbeite, ein Forschungsgebiet auf Decennien hinaus absperrt und für sich allein in Anspruch nimmt. Weder vom wissenschaftlichen Standpunkt, noch von dem persönlicher Rücksicht ist man verpflichtet eine solche uneffective Blocade zu respectiren.

Was nun die Mittheilungen anlangt, die er mir damals gemacht hat, so ist Lerch offenbar in einer Selbsttäuschung befangen. Dieselben waren nicht so umfassend und ausserdem nicht so klar und präcis als sie nun zwölf Jahre später aus der Erinnerung Lerch's auskrystallisirt sind. Er sprach mir:

1. Von dem acetonähnlichen Geruch bei Behandlung der Chelidonsäure mit Alkalien und fragte mich, indem er die Güte hatte den Versuch im Reagensrohr vor mir anzustellen, ob ich das für Acetongeruch halte. Wenn nun Lerch heute mittheilt, dass er damals schon seiner Sache völlig sicher war, so mag dies ja sein, aber mir gegenüber war weder von einer Abscheidung und Analyse des Acetons, noch von einem Nachweis durch Bisulfit etc. die Rede und ich konnte daher auch zur Constatirung von Lerch's Ansprüchen nicht mehr thun als ich in der Abhandlung (Monatsh. f. Ch. V, p. 345, Anmerkung) und bereits in der vorläufigen Mittheilung (ibid. IV, p. 274) gethan habe. Auch würde ich wahrlich nicht das kostbare Chelidonsäurematerial auf Aceton verarbeitet haben, wenn ich den Nachweis des Acetons als bereits erbracht hätte betrachten können.
2. Von der meconsäureähnlichen rothen Eisenreaction eines gebromten Derivates der Chelidonsäure. Dass dieses Derivat stickstoffhaltig ist, wusste ich damals nicht und so ist Lerch's Mittheilung für meine Arbeit völlig bedeutungslos gewesen, wenn ich auch heute, nachdem

Haitinger und ich inzwischen ganz selbstständig die Dibromammonchelidonsäure entdeckt haben, sehr gern glauben will, dass es eben dieser Körper war, den Lerch damals in Händen hatte.

3. Von einer Aminsäure, die durch Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure sich bildet. Es ist dies die von Haitinger und mir als Ammonchelidonsäure bezeichnete Säure, deren Kenntniss wir lediglich aus Lietzenmayer's Abhandlung geschöpft haben. Wir haben die nahe Beziehung dieser Säure zum Pyridin erkannt und ein Oxypyridin (die erste derartige Verbindung) daraus dargestellt. Auf Entdeckung der Ammonchelidonsäure haben wir keinerlei Anspruch erhoben.

Was die sonstigen Coincidenzen zwischen Lerch's Abhandlung einerseits, und unseren Abhandlungen I und II (theilweise auch den vorl. Mittheilungen, Monatsh. f. Ch. 1883, p. 273 u. 339) anderseits anlangt, also insbesondere die Erkenntniss, dass die gelben Salze nicht der Chelidonsäure, sondern einer eigenthümlichen Säure (Xanthochelidonsäure Lerch's Chelhydronsäure) entsprechen, — die Angaben über Äther der Chelidonsäure, — über Oxypyridin (Lerch's Chelamin) u. s. w. so stehen dieselben zu den Mittheilungen, die mir Lerch damals gemacht hat und die ich eben angeführt habe, in gar keiner Beziehung. Auch ist es mir nicht früher, als durch die Abhandlung von Lerch bekannt geworden, dass er seine Vorstellung von der dreibasischen Natur der Chelidonsäure aufgegeben hat.

Nur ein Punkt mag hier noch Erwähnung finden.

Gestützt auf sorgfältige quantitative Bestimmungen haben Haitinger und ich in unserer vorl. Mittheilung (April 1883) bezüglich der Spaltung, welche Chelidonsäure beim Kochen mit starken Basen erleidet, eine für die Erkenntniss der Constitution der Chelidonsäure sehr wichtige Gleichung aufgestellt:

$$C_7H_4O_6 + 3H_2O = 2H_2C_2O_4 + C_3H_6O$$

Lerch, der keine darauf bezüglichen quantitativen Versuche ausgeführt hat, hat trotzdem diese Gleichung in seine Abhandlung aufgenommen, als wenn sie eine selbstverständliche Consequenz aus dem qualitativen Nachweis des Acetons und der Oxalsäure wäre. Dies ist jedoch ein Irrthum. Denn abgesehen davon, dass die blosse Nichtbeobachtung eines anderen Spaltungsproductes als Aceton und Oxalsäure noch keinen Beweis dafür abgibt, dass wirklich kein anderer Körper dabei entsteht (Lietzenmayer z. B. glaubte dass Kohlensäure neben Oxalsäure auftritt), so lässt sich wohl überhaupt auf keinem anderen als dem quantitativen Wege der Beweis dafür erbringen, dass gerade 2 Mol. Oxalsäure und 1 Mol. Aceton aus 1 Mol. Chelidonsäure hervorgehen. Indem nun Lerch die in Rede stehende Zersetzungsgleichung in seine Abhandlung aufnahm, scheint ihm dabei entgangen zu sein, dass dieselbe mit der von ihm aufgestellten Chelidonsäureformel ganz unvereinbar ist, denn der auf p. 409 sub 4 gemachte Versuch das Unmögliche möglich erscheinen zu lassen, kann wohl nicht als gelungen gelten. Lieben.